

# **Ferroelektrische Schichten für magnetoelektrische Komposite**

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)

der Technischen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

André Piorra

Kiel

2014

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Eckhard Quandt

2. Gutachter: Prof. Dr. Franz Faupel

3. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred Wuttig

Datum der mündlichen Prüfung: 27.03.2014

# Kurzfassung

Magnetoelektrische Komposite stellen einen vielversprechenden Ansatz dar, äußerst sensitiv kleinste magnetische Signale wie biomagnetische Signale zu detektieren. Ein magnetoelektrischer Komposit besteht aus einer magnetostriktiven und einer piezoelektrischen Phase. Letztere kann hierbei ein klassisches piezoelektrisches Material wie Aluminiumnitrid oder Zinkoxid oder ein ferroelektrisches Material sein. Im Falle der Gruppe der Ferroelektrika ist das Material der Wahl Bleizirkonattitanat. Aufgrund von gesetzlichen Vorgaben der Europäischen Union und anderen Ländern, welche zum Ziel haben, langfristig bleihaltige Verbindungen zu ersetzen, besteht die Notwendigkeit, Bleizirkonattitanat durch gleichwertige bleifreie Alternativen zu ersetzen. Aus diesem Grund beschäftigt sich der erste Teil der Arbeit mit der Herstellung und Charakterisierung von ferroelektrischen Schichten auf der Basis von mit Kalzium und Zirkonium substituiertem Bariumtitanat ( $Ba_{0,85}Ca_{0,15}(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$ ) durch gepulste Laserabscheidung. Die Untersuchungen zeigten, dass diese Schichten piezoelektrische Eigenschaften besitzen, die vergleichbar sind mit Schichten aus Bleizirkonattitanat. Weiterhin zeigten die Untersuchungen einen Wechsel von einem ferroelektrischen Verhalten im Falle der gesinterten Volumenproben hin zu einem Relaxorverhalten im Falle der dünnen Schichten aus  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$ . Bei Temperaturen unterhalb von 87 °C zeigen die Schichten die Charakteristik eines ergodischen Relaxors, der bei 30 °C in einen nichtergodischen oder ferroelektrischen Zustand wechselt. So wird es möglich, dieses Material bei Raumtemperatur als Sensormaterial zu nutzen. Im weiteren wird die Eignung des Materials als piezoelektrische Phase in einem magnetoelektrischen Komposit diskutiert. Als magnetostriktive Phase wurde die amorphe Legierung  $(Fe_{90}Co_{10})_{78}Si_{12}B_{10}$  genutzt.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen magnetoelektrische Dünnschichtkomposite untersucht werden, die durch Interdigitalelektroden ausgelesen werden. Hintergrund ist die Erhöhung der magnetoelektrischen Spannung mit dem Elektrodenabstand. Hierfür dient Bleizirkonattitanat als piezoelektrische Phase. Die Herstellung der Schichten erfolgte durch die Abscheidung aus einer chemischen Lösung. Auch bei diesen Untersuchungen dienten Schichten aus  $(Fe_{90}Co_{10})_{78}Si_{12}B_{10}$  als magnetostriktive Phase. Eine Hauptfragestellung der Arbeit war hierbei der Einfluss des Elektrodendesigns auf die magnetoelektrischen Eigenschaften und die erreichbaren Detektionslimits der Komposite. Üblicherweise werden die Elektroden der

piezoelektrischen Schichten als Plattenkondensatoren ausgeführt. Alternativ hierzu können die generierten Spannungen am Piezoelektrikum auch durch Interdigitalelektroden abgegriffen werden. Um eine Nutzung der Interdigitalelektroden zu ermöglichen, musste die üblicherweise genutzte Schichtabfolge, für die eine gemeinsame Grenzfläche der magnetostriktiven und piezoelektrischen Phase charakteristisch ist, geändert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Kompositdesign entwickelt, welches durch ein die Phasen trennendes und isolierendes Substrat gekennzeichnet ist. Durch den Einsatz der Interdigitalelektroden konnten die generierten magnetoelektrischen Spannungen gegenüber Kompositen mit Plattenkondensatorelektroden deutlich erhöht werden. Ebenso zeigten solche Komposite ein vielversprechendes Detektionslimit im Bereich von  $1\text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Allerdings konnte die Erhöhung der generierten magnetoelektrischen Spannung durch den Einsatz der Interdigitalelektroden nicht in eine Verringerung des Detektionslimits im gleichen Verhältnis umgesetzt werden, da den höheren erzielten Spannungen von Kompositen mit Interdigitalelektroden auch ein höheres Rauschniveau gegenüber Kompositen im Plattenkondensatordesign gegenübersteht.

## Abstract

Magnetoelectric composites deliver a very promising approach for the detection of very small magnetic signals, e.g. biomagnetic signals. A magnetoelectric composite is comprised of a piezoelectric and a magnetoelectric phase. The latter can be made from a traditional piezoelectric like aluminium nitride or zinc oxide, or a ferroelectric material. In the case of it being a ferroelectric the material of choice is lead zirconate titanate. Because of recent regulations of the European Union lead containing products should be replaced by lead free alternatives in the future. This is the motivation for the first part, consisting of production and characterisation of calcium and zirconium substituted barium titanate ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ) films, deposited by pulsed laser deposition. It was found that these films have piezoelectric properties which are comparable to those of lead titanate zirconate films. Furthermore a crossover from ferroelectric, in case of sintered bulk samples, to relaxor behaviour in case of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  thin films was observed. At temperatures below  $87^\circ\text{C}$  these films showed ergodic relaxor characteristics which at  $30^\circ\text{C}$  change into a non-ergodic or ferroelectric state, this enables usage as a sensor material at room temperature. In



addition the usage as a piezoelectric phase in a magnetoelectric composite is discussed. Amorphous  $(Fe_{90}Co_{10})_{78}Si_{12}B_{10}$  was chosen as the magnetostrictive phase.

The aim of the second part was the characterisation of magnetoelectric thin-film composites, which are read out by interdigital electrodes. The employment of interdigital electrodes results in higher magnetoelectric voltages, scaling with electrode separation. In this case lead zirconate titanate is used as a piezoelectric phase. The fabrication was done by chemical solution deposition. In these studies the magnetostrictive phase also consisted of  $(Fe_{90}Co_{10})_{78}Si_{12}B_{10}$ . A key question of this work was to find out the effect of electrode design on magnetoelectric properties and its influence on the limit of detection. Usually the electrodes of the piezoelectric films are designed as plate capacitors, alternatively interdigital electrodes can be used to tap the generated voltage. To implement interdigital electrodes the process flow had to be altered in a way that there is no common interface between the two phases anymore. This is achieved by a composite design in which the phases are separated by the substrate. By the design utilizing of interdigital electrodes, the generated magnetoelectric voltage could be notably, compared to the plate capacitor design. Furthermore these composites show a promising limit of detection in the range of  $1\text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ . However, the increase of the magnetoelectric voltage by interdigital electrodes did not equally bring a decrease in the limit of detection; the advantage of higher generated voltages compared to the plate capacitor design is partially compensated by a higher noise level.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Grundlagen und Stand der Technik.....	5
2.1	Grundlagen .....	5
2.1.1	Ferroelektrika .....	5
2.1.2	Piezoelektrizität.....	8
2.1.3	Relaxorferroelektrika .....	13
2.1.4	Magnetostraktion und magnetostriktive Materialien .....	17
2.2	Stand der Technik.....	19
2.2.1	Ferroelektrische Materialsysteme .....	19
2.2.1.1	Das $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ -Phasendiagramm .....	21
2.2.1.2	Das $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ - $\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$ - Phasendiagramm.....	23
2.2.2	Ferroelektrische Schichten .....	26
2.2.3	Schichtherstellung .....	30
2.2.3.1	Schichtherstellung mittels gepulster Laserabscheidung.....	31
2.2.3.2	Herstellung von PZT-Schichten durch Abscheidung aus organischen Lösungen34	
2.2.4	Magnetoelektrische Komposite.....	39
3	Experimentelle Durchführung.....	49
3.1	Herstellung der verwendeten Schichten und Komposite .....	49
3.1.1	$(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$ (BCZT) .....	49
3.1.2	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT) .....	52
3.1.3	Metallische Schichten durch Kathodenzerstäubung .....	58
3.1.4	Herstellung der magnetoelektrischen Komposite .....	59
3.2	Charakterisierung der Schichten und Komposite .....	62
3.2.1	Röntgenbeugung.....	62
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie .....	64
3.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie / Fokussierter Ionenstrahl .....	65
3.2.4	Rasterkraftmikroskopie .....	66
3.2.5	Konfokalmikroskop.....	66
3.2.6	DBLI und 4-Punkt-Biege-Messung .....	67
3.2.7	Impedanzmessungen .....	70
3.2.8	Magnetostruktionsmessung.....	70

3.2.9	Kerr-Mikroskopie .....	72
3.2.10	ME-Messung .....	72
4	Ergebnisse und Diskussion.....	77
4.1	Konzeption von magnetoelektrischen Kompositen mit interdigitalen Elektroden ..	77
4.2	Die magnetische Komponente FeCoSiB .....	79
4.3	Bleifreie Ferroelektrika auf Basis von $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ (BCZT).	85
4.3.1	BCZT-Volumenproben .....	85
4.3.2	BCZT-Schichten.....	93
4.3.3	Vergleichende TEM-Untersuchungen.....	111
4.3.4	ME-Komposite mit durch PLD hergestellten ferroelektrischen Schichten....	116
4.4	PZT-Schichten hergestellt durch Abscheidung aus chemischen Lösungen (CSD)	123
4.4.1	Mikrostruktur der durch CSD hergestellten PZT-Schichten.....	123
4.4.2	Di- und piezoelektrische Eigenschaften der PZT-Schichten.....	131
4.5	Magnetoelektrische PZT-FeCoSiB-Komposite .....	140
4.5.1	ME PZT-FeCoSiB-Komposite im Plattenkondensatordesign.....	141
4.5.2	ME PZT-FeCoSiB-Komposite mit Interdigitalelektroden .....	149
4.5.3	ME-Komposite im Vergleich zu „State of the Art“-Kompositen .....	162
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	167
	Literaturverzeichnis.....	173
	Publikationen mit eigener Beteiligung .....	207
	Patentanmeldung .....	208
	Erklärung .....	209
	Danksagung .....	210

# 1 Einleitung

Eine Hauptaufgabe des Sonderforschungsbereichs SFB 855 „Magnetoelektrische Komposite–biomagnetische Schnittstellen der Zukunft“ ist die Entwicklung von magnetoelektrischen Kompositen. Diese bestehen aus einer magnetostriktiven und einer piezoelektrischen Phase. Ein magnetisches Feld  $H$  bewirkt eine Dehnung der magnetostriktiven Phase. Diese Dehnung wird auf das Piezoelektrikum übertragen und bewirkt eine Polarisierung, die makroskopisch in einer messbaren elektrischen Spannung, dann der magnetoelektrischen Spannung, resultiert. Die Aufgabenstellung, biomagnetische Signale zu detektieren, erfordert das Messen von Magnetfeldern im Pikotesla– (Magnetokardiogramm, MKG) oder Femtotesla–Bereich (Magnetoenzephalographie, MEG). Dies bedingt die Herstellung von hochsensitiven magnetoelektrischen Kompositen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich überwiegend mit der Entwicklung der piezoelektrischen Phase eines solchen magnetoelektrischen Komposites.

Die Entdeckung des piezoelektrischen Effektes an Turmalinkristallen durch die Gebrüder Curie im Jahre 1880 und des inversen Effekts ein Jahr später legte den Grundstein für die moderne Sensorik und Aktuatorik der heutigen Mikrosystemtechnik [Curi80], [Jacq81]. Die Fähigkeit der piezoelektrischen Materialien, die elektrische Polarisierung bei Einwirkung einer mechanischen Spannung zu ändern oder umgekehrt die Freisetzung einer mechanischen Dehnung bei angelegtem elektrischem Feld, machen diese Materialien in ihrer Anwendung einzigartig [Sett02]. Viele dieser Applikationen basieren auf den herausragenden Eigenschaften des Ferroelektrikums Bleizirkonattitanat (PZT). Dieses seit 1955 bekannte und erstmals von Jaffe et al. beschriebene Material ist die dominierende Piezokeramik [Jaff55]. Diese Dominanz wird dadurch begründet, dass das Material, eigentlich eine feste Lösung aus Bleizirkonat ( $PbZrO_3$ ) und Bleititanat ( $PbTiO_3$ ), bei einer bestimmten Zusammensetzung eine sogenannte morphotrope Phasengrenze aufweist. Bei einer Zusammensetzung von 52 Atom-%  $PbZrO_3$  und 48 Atom-%  $PbTiO_3$  existieren bei Raumtemperatur die tetragonale und rhomboedrische Modifikation nebeneinander. Dies führt zu maximalen piezoelektrischen und dielektrischen Koeffizienten bei dieser Zusammensetzung sowie zu maximalen Kopplungsfaktoren [Jaff71], [Moul03].

Allerdings wird der Einsatz von Blei und bleihaltigen Substanzen immer kritischer betrachtet. So existiert in der europäischen Union seit 2003 eine Verordnung, die unter anderem den

Einsatz von Blei in elektronischen Bauteilen stark einschränkt. Diese Verordnung hat zum Ziel, bleihaltige Verbindungen durch unkritischere Substanzen zu ersetzen [Dire03]. Solch regulative Bestimmungen existieren auch in anderen Ländern oder sind in ähnlicher Art und Weise geplant. So wurde die EU-Richtlinie von der Schweiz, Norwegen, dem Bundesstaat der Vereinigten Staaten Kalifornien oder der Türkei übernommen. Auch für den asiatischen Raum sind ähnliche Gesetze geplant [Röde09]. Andererseits wurde durch die Europäische Union im Zeitraum zwischen 2010 und 2012 über das 7. Forschungsrahmenprogramm (FP7) das Projekt piezoVolume gefördert. Dieses Projekt hatte zum Ziel, Strategien und Verfahren zur Herstellung von piezoelektrischen Dünnschichten im großtechnischen Maßstab zu entwickeln. Das Material von Interesse hierbei war PZT [piVo13]. Dies zeigt einerseits das nach wie vor bestehende große Interesse an PZT und andererseits, dass noch kein gleichwertiger Ersatz für PZT gefunden werden konnte.

Bleifreie Alternativen sind seit dem Beginn der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts bekannt. So wurde bereits in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts das bleifreie Ferroelektrikum Kaliumnatriumniobat (KNN) beschrieben [Shir54]. Durch Weiterentwicklung und Modifikation des Materials KNN mit Ta, Li und Sb in der heutigen Zeit konnten piezoelektrische Eigenschaften bestimmt werden, die vergleichbar mit denen von PZT sind [Sait04]. Weitere vielversprechende Systeme basieren auf dem ältesten künstlich erzeugten ferroelektrischen Material Bariumtitanat ( $BaTiO_3$ ) [Hipp46], [Robe47]. Der teilweise Austausch von Bariumionen durch Kalziumionen und der Titanionen durch Zirkoniumionen führte hier zu piezoelektrischen Eigenschaften, die tatsächlich mit denen von PZT vergleichbar sind. Insbesondere Keramiken der Verbindung  $(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$  stellen einen höchst interessanten und vielversprechenden Ansatz dar [Liu09].

Die Entwicklung von auf bleifreien Ferroelektrika basierenden Schichten hinkt dieser stürmischen Entwicklung allerdings noch hinterher. Trotz der Vielzahl der vorhandenen und vielversprechenden bleifreien Systeme und der ebenfalls vorhandenen vielgestaltigen Technologien zur Herstellung von Schichten, sind die piezoelektrischen Eigenschaften der Schichten durchweg unbefriedigend und nicht vergleichbar mit state-of-the-art PZT-Schichten. Im Falle von PZT-Schichten bilden effektive piezoelektrische Koeffizienten zwischen einem  $d_{33,f} = 120 \text{ pm/V}$  [Lede03] und  $d_{33,f} = 155 \text{ pm/V}$  [Sama11] den Stand der Technik. Bei bleifreien ferroelektrischen Schichten hingegen werden beispielsweise Werte im

Bereich zwischen  $d_{33,f} = 51,6 \text{ pm/V}$  für die Verbindung  $0,94\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,06\text{BaTiO}_3$  [Acha12],  $d_{33,f} = 61 \text{ pm/V}$  im System  $(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,995-x}\text{Mn}_{0,005}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  [Ahn12] und  $d_{33,f} = 98 \text{ pm/V}$  im System  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  [Dong11] gefunden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer bleifreien ferroelektrischen Schicht auf Basis des vielversprechenden Materials  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$ . Die Schichten sollen mittels gepulster Laserablation hergestellt und hinsichtlich ihrer ferroelektrischen, aber insbesondere ihrer piezoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Des Weiteren soll die Eignung dieser Schichten als piezoelektrische Phase in magnetoelektrischen Kompositen überprüft werden.

Ein zweites Aufgabengebiet befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung von magnetoelektrischen Kompositen mit PZT als ferroelektrischer Phase in Verbindung mit alternativen Elektrodengeometrien. Der Hintergrund der Verwendung der alternativen Elektrodenstruktur in Form von interdigitalen Elektroden ist die Erhöhung des Signal-Rauschverhältnis der magnetoelektrischen Komposite. Basierend auf „Energy-Harvesting“-Anwendungen konnte gezeigt werden, dass mit Interdigitalelektroden deutlich höhere Spannungen am Piezoelektrikum generiert werden können, als bei Systemen mit Elektroden in Form eines Plattenkondensators [Jeon03], [Mura09a]. Mit einer deutlichen Erhöhung des Signals sollte die Sensitivität eines magnetoelektrischen Komposites ebenfalls deutlich erhöht werden. Voraussetzung hierfür ist, dass das Rauschniveau bei einem Wechsel des Elektrodendesigns konstant bleibt. Sollen interdigitale Elektroden zum Auslesen der generierten Spannung genutzt werden, bedingt dies die Verwendung von ferroelektrischen Materialsystemen. Nichtferroelektrische aber piezoelektrische Dünnschichten wie Aluminiumnitrid können hierbei nicht verwendet werden, da diese Gruppe eine nachträgliche Reorientierung der polaren Achse nicht zulässt [Mura08]. Somit käme als piezoelektrische Phase neben PZT das ebenso ferroelektrische, allerdings bleifreie, Material  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$  als Schichtsystem in Frage.





## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Grundlagen

In den nachfolgenden Kapiteln sollen die grundlegenden Eigenschaften der Ferroelektrika, die entsprechenden Materialien und ihre Eigenschaften behandelt werden. Grundlage des folgenden Kapitels über Ferroelektrika bildeten das Fachbuch „Electroc ceramics“ von Moulson und Herbert [Moul03] sowie „Werkstoffe der Elektrotechnik“ von Fasching [Fasc94].

#### 2.1.1 Ferroelektrika

Keramische ferroelektrische Werkstoffe sind Isolatoren und eine Untergruppe der dielektrischen Materialien. Ebenso zählen sie zu der Untergruppe der pyroelektrischen sowie piezoelektrischen Materialien. Sie werden als nichtlineare Dielektrika bezeichnet. Werden Dielektrika einem elektrischen Feld ausgesetzt, erfahren die vorhandenen Ladungsträger wie die Ionen, Atomkerne oder Elektronen eine Ausrichtung entgegengesetzt ihrer Ladung in der Richtung des Feldes, d.h. das Material wird polarisiert. Es entstehen im Material elektrisch geladene Dipole (induzierten Dipole), die dem äußeren Feld entgegen gerichtet sind. Die elektrische Kapazität  $C$  wird durch ein dielektrisches Material gegenüber der Kapazität im Vakuum  $C_0$  um den Faktor  $\epsilon_r$ , der Dielektrizitätskonstante, erhöht:

$$C = \epsilon_r \cdot C_0 \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die elektrische Suszeptibilität  $\chi_e$  ergibt sich aus:

$$\chi_e = \epsilon_r - 1 \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die Verbindung der Polarisierung eines Materials mit der Dielektrizitätskonstanten ist die dielektrische Verschiebung  $D$ , auch als elektrische Flussdichte bezeichnet. Wird ein dielektrisches Material in ein elektrisches Feld  $E$  gebracht, erfolgt eine Erhöhung der Flussdichte gegenüber dem Vakuum durch den Beitrag der Polarisierung  $P$ :

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P \quad \text{Gl. 2.3}$$

Hierbei ist  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und der Term  $\varepsilon_0 E$  beschreibt den Betrag der dielektrischen Verschiebung im Vakuum. Hieraus folgt für die Polarisierung:

$$P = (\varepsilon_r - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot E \quad \text{Gl. 2.4}$$

$$P = \chi_e \cdot \varepsilon_0 \cdot E \quad \text{Gl. 2.5}$$

Ferroelektrika sind auch Dielektrika mit dem Unterschied, dass sie bereits aufgrund ihrer besonderen Struktur elektrische Dipole besitzen, sind also selbstpolarisiert. Im Gegensatz zu dielektrischen Werkstoffen tritt in ferroelektrischen Materialien eine spontane Polarisation auf. Diese Polarisation ist an bestimmte kristallographische Richtungen gebunden. Wird ein äußeres elektrisches Feld angelegt, kann die Polarisationsrichtung umgekehrt werden. Für den Umpolungsprozess ist eine ausgesprochen deutliche Hysteresekurve charakteristisch (siehe Abb. 2.1 (a)). Ursächlich verantwortlich für dieses Verhalten sind die sogenannten ferroelektrischen Domänen. Diese sind Bereiche in einem Kristall mit einer gleichgerichteten Orientierung. Aus Gründen der Energieminimierung sind benachbarte Bereiche allerdings entgegengesetzt orientiert. Nun besteht ein Material nicht nur aus einem Kristall (von einkristallinen Stoffen abgesehen) sondern aus einer Vielzahl von Kristalliten. Diese sind regellos in ihrer Orientierung verteilt, also isotrop in ihrem Verhalten. Wird ein elektrisches Feld an ein solches Material angelegt, so werden zuerst Bereiche gepolt, die energetisch günstig liegen. Erst bei höheren Feldern werden Bereiche mit ungünstiger Lage ausgerichtet, also reorientiert.

Viele wichtige und bedeutsame ferroelektrische Materialien, wie Bleizirkonattitanat (PZT) und Bariumtitanat ( $BaTiO_3$ , BTO) kristallisieren in der perowskitischen Struktur mit der allgemeinen Formel  $ABO_3$ . Die Eigenschaften der Ferroelektrika sind eng verknüpft mit ihrer Struktur. Die Elementarzelle des Bariumtitanats ist in Abb. 2.1 (b) dargestellt. Üblicherweise handelt es sich bei dem Perowskitgitter um ein kubisch flächenzentriertes und ideal dichtest gepacktes Gitter. Bariumionen nehmen die Plätze an den Eckpunkten ein und Sauerstoffionen die Plätze auf den Flächenmitten. Innerhalb der durch die Sauerstoffionen gebildeten oktaedrischen Lücke sitzt im Zentrum der Elementarzelle ein Titanion [Salm82]. Materialien

mit perowskitischer Struktur ist gemein, dass die Ionenradien ihrer Komponenten in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Diese von Goldschmidt gefundene Gesetzmäßigkeit für eine allgemeine perowskitische Verbindung  $ABX_3$  lautet [Gold26]:

$$R_A + R_X = \alpha\sqrt{2}(R_B + R_X) \quad \text{Gl. 2.6}$$

$R_A$ ,  $R_B$  und  $R_X$  sind die Ionenradien der Komponenten und  $\alpha$  ist ein Koeffizient. Liegt der Koeffizient  $\alpha$  zwischen 0,8 und 1, ist die perowskitische Struktur stabil [Gold26]. Die ideale kubische Struktur existiert bei den ferroelektrischen Materialien aufgrund der Ionenradienverhältnisse allerdings nur in einem bestimmten Temperaturbereich. So besteht die ideale kubische Struktur des Bariumtitanats erst ab einer Temperatur von 120 °C. Unterhalb von 120 °C wandelt sich die Struktur in eine niedriger indizierte tetragonal verzerrte Struktur um. Hierbei erfährt die Elementarzelle eine Verzerrung in Richtung der c-Achse, sie wird verlängert. Die Lage des Titanions wird hierbei verändert. Ebenso erfährt das Sauerstoffionengrundgitter eine Verformung. Aufgrund der Umwandlung befindet sich das Ti-Ion nun nicht mehr im Zentrum der Zelle, sondern es wird in Richtung der c-Achse aus dem Symmetriezentrum verschoben (siehe Abb. 2.1 (c)). Dies hat zur Folge, dass auch die Ladungsschwerpunkte innerhalb der Zelle verschoben sind. Man spricht von einer spontanen Polarisation. Die polare Achse ist hierbei identisch mit der (100)-Richtung. Unterhalb von -5°C findet ein weiterer Phasenwechsel von der tetragonalen zu einer orthorhombischen Struktur statt. Die Polarisationsrichtung ändert sich ebenfalls von der (100)-Richtung im Tetragonalen zu der Richtung (110) im orthorhombischen. Schließlich findet ein dritter Modifikationswechsel unterhalb von -90 °C statt. Unterhalb dieser Temperatur existiert die rhomboedrische Phase mit der polaren Richtung (111). Jede dieser Phasenänderung ist reversibel und hysteresebefahet. Im Bereich der Umwandlungstemperaturen findet man Extremwerte der Dielektrizitätskonstanten, wobei im Bereich der tetragonalen-kubischen Umwandlung die höchsten Werte angenommen werden. Die kubische Phase von BTO besitzt ein sogenanntes Symmetriezentrum. Diese Phase ist somit paraelektrisch und zeigt keine spontane Polarisation. Für die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  gilt oberhalb der Curietemperatur  $T_C$  das Curie-Weiss-Gesetz:

$$\epsilon_r = \frac{C_c}{T - T_C} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Hierbei ist  $C_C$  die Curiekonstante.

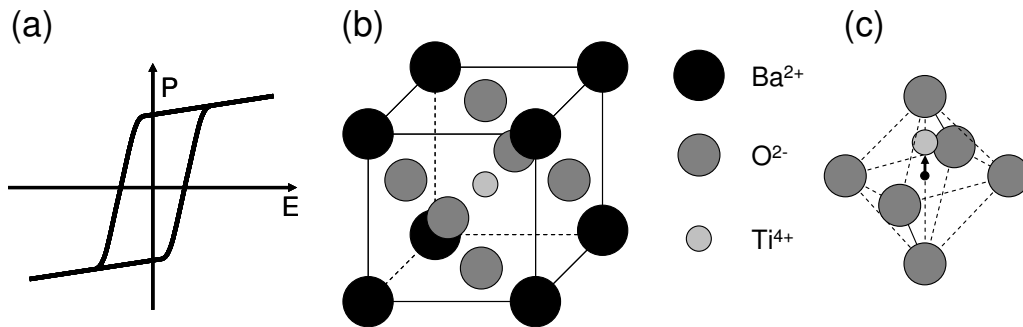


Abb. 2.1: (a) ferroelektrische Hysterese, (b) perowskitische Einheitszelle von BTO in der kubischen Struktur ( $T > T_C$ ) und (c) Sauerstoffionenoktaeder mit aus Symmetriezentrum verschobenem Ti-Ion unterhalb  $T_C$ .

### 2.1.2 Piezoelektrizität

Eng verknüpft mit der Ferroelektrizität ist das Phänomen der Piezoelektrizität, umgekehrt ist dies nicht zwingend der Fall. Die Piezoelektrizität ist verbunden mit kristallographischen Vorbedingungen, die allerdings die ferroelektrischen Materialien mit einschließt.

Der piezoelektrische Effekt wurde erstmalig von Pierre und Jaques Curie im Jahre 1880 nachgewiesen [Curi80]. Sie beobachteten an bestimmten Kristallen wie Turmalin oder Quarz, dass bei einem mechanischen Druck auf die Kristalle eine elektrische Spannung messbar ist. Der inverse Effekt, die Deformation eines Kristalls bei Einwirkung eines elektrischen Feldes wurde 1881 bestätigt [Jacq81]. Die schematische Darstellung der Effekte zeigt Abb. 2.2.

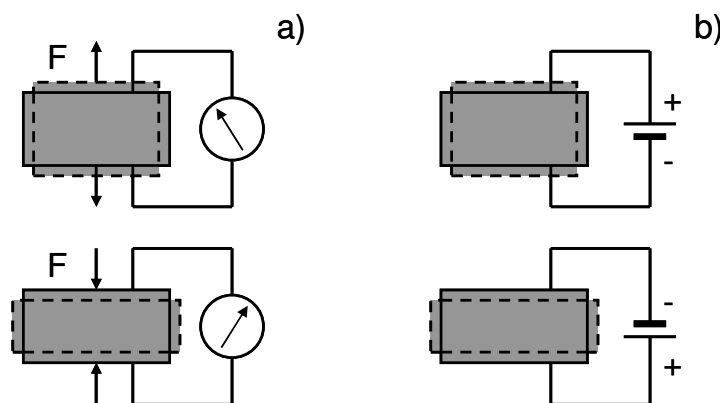
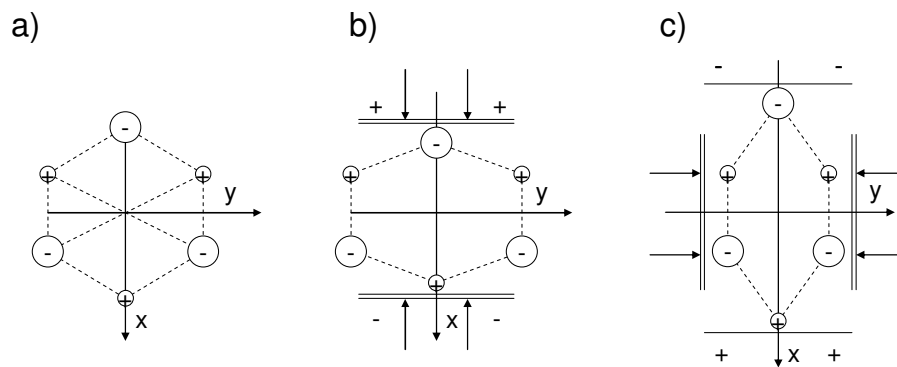


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des (a) direkten und (b) indirekten piezoelektrischen Effekts.

Wird ein senkrecht zu einer der drei zweizähligen polaren Drehachsen zu einer Platte geschnittener Quarzkristall in Richtung der polaren Achse gedrückt, kommt es zu einer Verschiebung der in dieser Achse angeordneten positiv oder negativ geladenen Ionen. Durch die Verschiebung der Ionen entstehen elektrische Dipole. Die Flächen der Quarzplatte, die senkrecht zu den polaren Achsen angeordnet sind, werden dadurch entgegengesetzt aufgeladen. Wird der Kristall gedehnt, entsteht eine umgekehrte Aufladung (siehe Abb. 2.3) [Borc87].

Die Umkehrung des Effektes wird als reziproker piezoelektrischer Effekt bezeichnet. Wird an eine Quarzplatte in entsprechender Richtung ein elektrisches Feld angelegt, zeigt die Platte eine Kontraktion oder Dilatation [Kleb90].



**Abb. 2.3: Prinzip zur Deutung des piezoelektrischen Effektes (nach Kleber et al. [Kleb90])**

Die Piezoelektrizität tritt an Kristallen auf, die polare Achsen besitzen. Polare Richtungen sind nur in Punktgruppen ohne Inversionszentrum zu finden. Von den 32 bekannten Punktgruppen fehlt bei 21 ein solches Zentrum. Von diesen zeigen 20 Gruppen den piezoelektrischen Effekt [Borc87]. Zu den Punktgruppen ohne Inversionszentrum zählt auch die tetragonal verzerrte perowskitische Struktur. Auch sie besitzt eine polare Achse. Diese verschwindet mit Überschreiten der Curietemperatur  $T_C$ . Wird auf einen Kristall mit kubischer Struktur ein mechanischer Druck ausgeübt oder wird er gezogen, entstehen keine Ladungen mehr. Die Ladungsschwerpunkte der ionischen Untergitter fallen zu jedem Zeitpunkt des mechanischen Einwirkens im selben Punkt aufeinander. Der piezoelektrische Effekt verschwindet somit beim Überschreiten der Curietemperatur mit dem Verschwinden der polaren Achsen des perowskitisch verzerrten Gitters. Allerdings wird nach wie vor eine Deformation des Kristalls beobachtet, wenn ein elektrisches Feld angelegt wird. Das

Vorzeichen der Deformation ist aber im Gegensatz zum inversen piezoelektrischen Effekt unabhängig von der Feldrichtung. Dieses Phänomen wird als elektrostriktiver Effekt bezeichnet. Alle Dielektrika zeigen diesen Effekt, im Gegensatz zu dem piezoelektrischen Effekt, der an das Vorhandensein einer nichtzentrosymmetrischen Struktur gebunden ist. Die Größe der elektrostriktiven Deformation ist im Allgemeinen kleiner als die piezoelektrische [Mich09]. Der Effekt der Elektrostriktion kann mit der Annahme erklärt werden, dass sich das Kationen- und Anionenuntergitter in einem elektrischen Feld in entgegen gesetzter Richtung zum Vorzeichen des Feldes bewegen und es somit zu einer Deformation des Kristalls kommt. Für die Elektrostriktion gilt, dass die Dehnung  $S$  proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes  $E$  oder der dielektrischen Verschiebung  $D$  ist:

$$S = M \cdot E^2 \quad \text{Gl. 2.8}$$

$$S = Q \cdot D^2 \quad \text{Gl. 2.9}$$

$Q$  und  $M$  sind hierbei die elektrostriktiven Koeffizienten. Für den piezoelektrischen Effekt gilt hingegen ein linearer Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld  $E$  bzw. der dielektrischen Verschiebung  $D$  und der Dehnung  $S$ . Eine mechanische Spannung  $T$  führt an einem Material zu einer Dehnung  $S$  und generiert eine elektrische Ladung  $Q$ , bzw. eine dielektrische Verschiebung  $D$  (Ladung  $Q$  pro Fläche  $A$ ) [Jaff71]:

$$D = \frac{Q}{A} = d \cdot T \quad \text{Gl. 2.10}$$

wobei  $d$  der piezoelektrische Koeffizient ist. Umgekehrt führt ein elektrisches Feld  $E$  zu einer Dehnung  $S$ :

$$S = d \cdot E \quad \text{Gl. 2.11}$$

Weitere piezoelektrische Koeffizienten, bezeichnet mit  $e$  und  $h$ , verbinden eine mechanische Spannung  $T$  mit einem elektrischen Feld  $E$  und eine Dehnung  $S$  mit der dielektrischen Verschiebung  $D$  [Jaff71]:

$$E = h \cdot S \quad \text{Gl. 2.12}$$

$$D = e \cdot S \quad \text{Gl. 2.13}$$

Für die piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{ij}$ ,  $g_{ij}$ ,  $h_{ij}$  und  $e_{ij}$  gilt nach Jaffe et al. [Jaff71]:

$$d_{ij} = \left( \frac{\partial S_i}{\partial E_j} \right)_T = \left( \frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E \quad \text{Gl. 2.14}$$

$$g_{ij} = \left( \frac{-\partial E_i}{\partial T_j} \right)_D = \left( \frac{\partial S_i}{\partial D_j} \right)_T \quad \text{Gl. 2.15}$$

$$e_{ij} = \left( \frac{-\partial T_i}{\partial E_j} \right)_S = \left( \frac{\partial D_i}{\partial S_j} \right)_E \quad \text{Gl. 2.16}$$

$$h_{ij} = \left( \frac{-\partial T_i}{\partial D_j} \right)_S = \left( \frac{-\partial E_i}{\partial S_j} \right)_D \quad \text{Gl. 2.17}$$

Anders ausgedrückt sind die piezoelektrischen Koeffizienten also partielle Ableitungen, bestimmt bei konstanter mechanischer Spannung  $T$ , konstantem elektrischen Feld  $E$ , konstanter Dehnung  $S$  und konstanter Verschiebung  $D$ .

Hier ist anzumerken, dass der piezoelektrische Spannungskoeffizient  $g_{ij}$  mit dem piezoelektrischen Dehnungskoeffizienten  $d_{ij}$  über die Beziehung:

$$g_{ij} = \frac{d_{ij}}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{Gl. 2.18}$$

mit  $\epsilon_0$  der elektrischen Feldkonstante und  $\epsilon_r$  der Dielektrizitätskonstante verbunden ist.

Die Verbindung der elastischen Variablen Spannung  $T$  und Dehnung  $S$  mit den elektrischen Variablen Feld  $E$  und Verschiebung  $D$  erbringen folgende Zusammenhänge:

$$D = d \cdot T + \epsilon^T \cdot E \quad \text{Gl. 2.19}$$

$$S = s^E \cdot T + d \cdot E \quad \text{Gl. 2.20}$$

mit  $\epsilon^T$  der Dielektrizitätskonstante bei konstanter mechanischer Spannung und  $s^E$  der Elastizitätskonstante bei konstantem elektrischen Feld. Erstere Gleichung beschreibt den direkten und die Zweite den umgekehrten piezoelektrischen Effekt.

Die piezoelektrischen Koeffizienten sind Tensoren. Entsprechend ihrer Polarisationsrichtung und ihrer Verzerrungsrichtung wird der piezoelektrische Dehnungskoeffizient als  $d_{ij}$  und der piezoelektrische Spannungskoeffizient als  $g_{ij}$  indiziert. Der Index  $i$  beschreibt die Richtung des elektrischen Feldes und  $j$  die Richtung der Verformung. Ist die Dehnung parallel dem elektrischen Feld spricht man von  $d_{33}$  bzw.  $g_{33}$  oder vom Longitudinaleffekt, ist die Dehnung hingegen senkrecht zum elektrischen Feld von  $d_{31}$  und  $g_{31}$  bzw. vom Transversaleffekt.

Ferroelektrische Werkstoffe zeigen eine nichtlineare Abhängigkeit der Dehnung in Abhängigkeit des elektrischen Feldes und beobachtet auch hier eine ausgesprochene Hysterese.

Der Trend zur zunehmenden Miniaturisierung führte zu der Notwendigkeit dünne piezoelektrische Schichten zu verwenden [Khol96], [Mura00]. Die piezoelektrischen Eigenschaften dünner Schichten auf einem vergleichsweise sehr dicken Substrat unterscheiden sich stark von Volumenproben. Der Grund ist die Klemmung der Schicht auf dem Substrat. Ausgehend vom Fall einer als Plattenkondensator ausgebildeten piezoelektrischen Schicht auf einem Substrat und einem externen elektrischen Feld senkrecht in Richtung Substrat zwischen den Kondensatorplatten, kann sich die Dicke der Schicht ändern, aber nicht die Ausdehnung parallel zum Substrat. Nach Lefki et al. ist der effektive longitudinale piezoelektrische Ladungskoeffizient,  $d_{33,f}$  bestimmt durch [Lefk94]:

$$d_{33,f} = d_{33} - 2d_{31} \cdot \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} \quad \text{Gl. 2.21}$$

wobei  $d_{3j}$  die piezoelektrischen Ladungs- oder auch Dehnungskoeffizienten und  $s_{1j}^E$  die Elastizitätskonstanten bei konstantem elektrischem Feld des Volumenmaterials sind. Für den transversalen piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{31,f}$  gilt [Mura96]:

$$e_{31,f} = \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} = e_{31} - \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} \cdot e_{33} \quad \text{Gl. 2.22}$$

mit  $c_{j3}^E$  der elastischen Nachgiebigkeit.



### 2.1.3 Relaxorferroelektrika

Relaxorferroelektrika weisen meist, analog zu ferroelektrischen Materialien, eine perowskitische Struktur auf. Allerdings existieren deutliche Unterschiede hinsichtlich des di- und piezoelektrischen Verhaltens gegenüber den Ferroelektrika. Insbesondere aufgrund der hohen piezoelektrischen Koeffizienten sind Relaxorferroelektrika von großem Interesse [Park97], [Cao05]. Dahingehend wurden verschiedenste Modelle entwickelt, um dieses Verhalten zu erklären. So existieren Modelle wie das superparaelektrische Modell [Cros93], das Dipolglasmodell [Vieh90] aber auch ab-initio Berechnungen [Grin04], [Fu00] zur Erklärung des Relaxorverhaltens.

Nach Michalowsky lassen sich Ferroelektrika in drei Gruppen unterteilen. Die Unterteilung erfolgt nach Gesichtspunkten der Phasenumwandlung. Reine  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken (BTO) zeigen beispielsweise einen ausgesprochen scharfen Phasenübergang. Die erste Gruppe umfasst also Keramiken mit einer scharfen Phasenumwandlung. Die zweite Gruppe beinhaltet Keramiken mit einer diffusen Phasenumwandlung. Als Beispiel sei Bleizirkonattitanat (PZT) genannt. Die dritte Gruppe sind Keramiken die ohne spontane Phasenumwandlung in den ferroelektrischen Zustand übergehen [Mich09]. Diese letzte Gruppe wird als Relaxor oder Relaxorferroelektrika bezeichnet. Ein wichtiges Kennzeichen dieser Gruppe ist das Vorhandensein eines breiten, diffusen Maximums der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Zudem wird eine ausgesprochene Abhängigkeit dieses Maximums der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_M$  von der Frequenz  $f$  beobachtet. Hierbei sinkt das Maximum von  $\epsilon_M$  mit steigender Frequenz und wird zudem zu höheren Temperaturen verschoben. Dies konnte beispielsweise an Einkristallen der Verbindung  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) durch Tagantsev et al. gezeigt werden [Taga98]. Durch Untersuchungen von Viehland et al. an  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ -Keramiken (PMN-PT) wurde gezeigt, dass die Frequenzabhängigkeit der maximalen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_M$  der Vogel-Fulcher-Beziehung folgt. Hierbei gilt [Vieh90]:

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B(T_M - T_f)}\right) \quad \text{Gl. 2.23}$$

mit  $T_M$  der Temperatur des Auftretens des Maximums der Dielektrizitätskonstante,  $T_f$  der Temperatur unterhalb derer eingefrorene Dipolzustände auftreten,  $E_A$  der Aktivierungsenergie,  $k_B$  der Boltzmann-Konstante und  $f_0$  der Debye-Frequenz. Relaxormaterialien zeigen weiterhin das Fehlen einer spontanen Polarisierung und das Fehlen von strukturellen makroskopischen Symmetriebrüchen. Werden sie unter einem elektrischen Feld zu tiefen Temperaturen gekühlt, zeigen sie ein ferroelektrisches Verhalten [Klee07].

In normalen Ferroelektrika folgt die Dielektrizitätskonstante oberhalb der Curietemperatur  $T_C$  dem Curie-Weiss-Gesetz. Bei  $T_C$  wird die Polarisierung null, bei Relaxormaterialien wird hingegen auch oberhalb  $T_M$  eine Polarisierung ungleich null beobachtet und zeigt, dass auch oberhalb  $T_M$  polarisierbare Bereiche, sogenannte Nanodomänen, existieren [Delg05]. Erst bei Temperaturen deutlich oberhalb von  $T_M$  sind Relaxorferroelektrika in einem paraelektrischen Zustand und eine Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  von der Temperatur  $T$  nach dem bekannten Curie-Weiss-Gesetz wird beobachtet. Eine Abweichung von diesem Gesetz wird bei Temperaturen unmittelbar nahe und oberhalb der Temperatur  $T_M$  gefunden. In diesem Bereich ( $T > T_M$ ) gilt nach Uchino et al. [Uchi82]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_M} = \frac{(T - T_M)^\gamma}{C'} \quad \text{Gl. 2.24}$$

wobei  $\gamma$  und  $C'$  den Charakter von Koeffizienten besitzen. Die Konstante  $\gamma$  nimmt Werte zwischen 1 und 2 ein und beschreibt den Grad der Diffusität der Umwandlung. Bei  $\gamma = 1$  wird ein normaler Übergang eines ferroelektrischen Materials beobachtet, bei  $\gamma = 2$  ist das Material ein perfekter Relaxor und der Übergang komplett diffus [Tang04], [Dixi06]. Die Temperatur, ab der das Curie-Weiss-Gesetz gültig ist, wird auch als Burnstemperatur  $T_B$  bezeichnet [Dixi06]. Unterhalb  $T_B$  treten bei Relaxormaterialien polare Bereiche im Nanometerbereich mit statistisch verteilten Polarisationsrichtungen auf. Die polaren Bereiche werden als polare Nanozonen (engl.: polar nano regions, PNR) oder Nanodomänen bezeichnet [Mait06]. Die Nanodomänen sind unterhalb von  $T_B$  beweglich. Sie können durch elektrische Felder oder mechanische Spannungen reversibel in ein ferroelektrisches Stadium überführt werden, wenn stoffeigene Grenzwerte überschritten werden. Werden die externen Felder abgeschaltet, nehmen die PNR wieder ihre ursprüngliche statistische Ordnung ein.

Dieser Zustand wird auch als ergodischer Zustand bezeichnet [Boko07]. Dies bedeutet, dass in einem bestimmten Temperaturbereich ein Relaxor in eine ferroelektrische Phase reversibel überführt werden kann, die nach Abschalten des induzierenden Feldes wieder verschwindet [Mich09]. Bei Temperaturen oberhalb der Burnstemperatur  $T_B$  sind Relaxormaterialien somit homogen. Unterhalb  $T_B$  treten polare Nanozonen in einer neutralen Matrix auf. Blinc et al. konnten mit ihren Untersuchungen diesen zweikomponentigen Aufbau nachweisen. In diesem Zustand existiert eine isotrope Komponente, die einer glasartigen Matrix entspricht und nicht auf ein elektrisches Feld reagiert. Die zweite, anisotrope Komponente entspricht eingefrorenen polaren Nanoclustern. Diese können sich in einem ausreichend großen elektrischen Feld ausrichten und eine ferroelektrische Phase bilden [Blin06]. Mit fallender Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Nanozonen bis zu der Temperatur  $T_f$  ab. Typischerweise liegt  $T_f$  100 K unterhalb von  $T_B$ . Unterhalb von  $T_f$  nehmen die Nanodomänen einen eingefrorenen, nichtergodischen Zustand ein. Die Umwandlung bei  $T_B$  von einem paraelektrischen Zustand zu einem Zustand eines ergodischen Relaxors ist nicht mit einem Wechsel der Kristallstruktur verbunden [Boko07]. Befindet sich ein Relaxor in einem nichtergodischen Zustand, kann er durch ausreichend hohe Felder irreversibel in einen ferroelektrischen Zustand, beispielsweise durch Polung, überführt werden [Shva12] [Boko07]. Andere Materialien zeigen bei hohen Temperaturen das Verhalten eines Relaxors, können aber bei niedrigeren Temperaturen, verbunden mit einer strukturellen Umwandlung, in einen ferroelektrischen Zustand ohne externe elektrische Felder übergehen [Boko07].

Es existieren verschiedene Modelle in der Literatur, um die Entstehung und Herkunft der PNR zu erklären. So wurde unter anderem das Modell einer Fehlordnung aufgrund von eingebauten Ionen diskutiert [Agra04]. Dieses Modell geht davon aus, dass aus ferroelektrischen Materialien durch Hinzudotieren von gleichwertigen oder anderswertigen Ionen eine Relaxor kreiert werden kann. So beobachtet man ein Relaxorverhalten, wenn Zr-Ionen an Stelle von Ti-Ionen in  $BaTiO_3$  eingebaut werden [Mait11]. Dasselbe gilt für die gleichzeitige Substitution von Ca auf Ba-Plätzen und Zr auf Ti-Plätzen [Rave99], [Tang05]. Als Beispiel für die Dotierung mit anderswertigen Ionen sei das System  $Pb_xLa_{1-x}(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$  genannt [Krum94], [Dai94]. Hier ersetzt dreiwertiges La zweiwertiges Pb. Diese Fehlordnung durch die Zusammensetzung ist ein wichtiges Charakteristikum der Relaxormaterialien. Bei Perowskiten vom Typ  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ , wobei A meist Bleiionen sind und  $B'$  ein 3-wertiges bzw.  $B''$  ein 5-wertiges Ion darstellen, sollten die

Ionen ein geordnetes Übergitter aufgrund der elektrostatischen und elastischen Energien der verschiedenwertigen Ionen einnehmen. Allerdings kann diese Überstruktur durch thermische Bewegung gestört werden. Das Resultat sind Gebiete im Kristall, die geordnet sind und eine Überstruktur einnehmen, aber von einer ungeordneten Matrix umgeben sind. Dieses Charakteristikum stellt eine fundamentale Grundlage für das Verständnis von Relaxorferroelektrika dar [Boko07].

Trotz alledem konnten bisher nicht restlos die Eigenschaften und das Verhalten von Relaxormaterialien erklärt werden, insbesondere hinsichtlich der piezoelektrischen Eigenschaften. Gerade diese zeigen im Falle der Relaxormaterialien extrem hohe Werte. Beispielsweise besitzen Einkristalle aus PMN-PT einen piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33} \approx 2500 \text{ pC/N}$ . Gerade diese Eigenschaften machen Relaxormaterialien interessant für Anwendungen in der Aktuatorik [Cao05]. Für dieses Verhalten werden verschiedene Ursachen gesehen. So existiert auch bei den Relaxormaterialien PMN-PT oder  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  (PZN-PT) analog zu PZT eine morphotrope Phasengrenze mit einer monoklinen Phase (PMN-PT) bzw. orthorhombischen Phase (PZN-PT) zwischen der rhomboedrischen und tetragonalen Phase. Bei letzterer Verbindung kann die monokline Phase allerdings durch sehr kleine elektrische Felder induziert werden [Shir02]. Die monokline Struktur erlaubt nun, dass sich der Polarisationsvektor innerhalb einer Ebene befindet und nicht mehr auf bestimmten kristallographischen Richtungen wie bei den Gittern mit einer höheren Symmetrie [Cao05]. Dies ist analog zu PZT, dass ebenfalls an der morphotropen Phasengrenze in einer monoklinen Modifikation vorliegt [Nohe99]. Erste prinzipielle, die Polarisierungstheorie nutzende Berechnungen zu PMN-PT gegenüber PZT zeigen allerdings, dass der piezoelektrische Ladungskoeffizient  $e_{33}$  von PMN-PT um den Faktor 2,7 höher ist als bei PZT. Als Ursache wird die Reaktion der Pb-, Ti-, Nb- und Sauerstoffionen durch interne Komponenten bei dem Einwirken einer makroskopischen mechanischen Spannung angesehen [Bell99]. Zudem zeigten Grinberg et al. anhand von ab-initio Berechnungen an PMN-PT und PZN-PT, dass die Richtung und Höhe der Verschiebung der Kationen abhängig ist von der Bindung der Kationen und Sauerstoffionen, den elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und der Abstoßung zwischen den Pb- und B-seitigen Kationen. Die lokale Richtung der Pb-Ionenverschiebung wird geleitet durch ein Wechselspiel zwischen der elektrostatischen Dipol-Dipol-Ausrichtung und Abstoßungskräften zwischen Pb-Ionen und B-seitigen Kationen [Grin04]. Außerdem zeigten prinzipielle Untersuchungen zu  $\text{BaTiO}_3$ , es

weist ein ähnliches Verhalten wie PZN-PT auf, dass eine hohe piezoelektrische Antwort durch Polarisationsrotation, induziert durch ein externes elektrisches Feld, erreicht werden kann [Fu00].

### 2.1.4 Magnetostraktion und magnetostriktive Materialien

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit besteht in der Herstellung und Charakterisierung der ferroelektrischen Phase eines magnetoelektrischen (ME) Komposites. An dieser Stelle sollen die physikalischen Grundlagen und die Wirkungsweise der magnetostriktiven Phase kurz angerissen werden. Als weiterführende, tiefer in die Materie eingehende Literatur sei an dieser Stelle auf Lehrbücher wie Cullitty2011, Stöhr2006 verwiesen [Cull11], [Stöh06].

Wird ein magnetisches Material unterhalb seiner Curietemperatur  $T_C$  gekühlt, tritt eine spontane Magnetostraktion auf. Der Grund hierfür ist die Ordnung der magnetischen Momente, dies wird als Volumenmagnetostraktion bezeichnet [Lach93]. Wird ein magnetisches Material in ein Magnetfeld eingebracht und erfährt dabei eine Dehnung bei einem konstanten Volumen, spricht man von der Joulemagnetostraktion (im Weiteren als Magnetostraktion bezeichnet). Die Magnetostraktion beschreibt das Phänomen der Formänderung von ferromagnetischen Materialien unter dem Einfluss der Änderung seines magnetischen Zustands. Wird die Längenänderung eines initial entmagnetisierten Körpers in Feldrichtung betrachtet gilt:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad \text{Gl. 2.25}$$

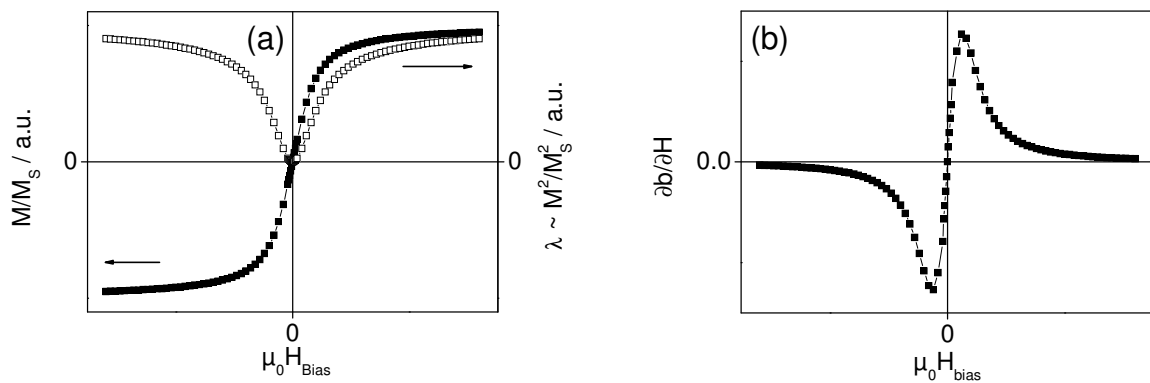
Hierbei ist  $\lambda$  die Magnetostraktion,  $l$  die Ausgangslänge und  $\Delta l$  die Änderung der Ausgangslänge. Die Magnetostraktion besitzt also den Formalismus einer Dehnung. Hierbei werden die in ihrer Orientierung regellos ausgerichteten Domänen im externen Magnetfeld ausgerichtet, bis die Sättigungsmagnetostraktion  $\lambda_s$  erreicht ist. Das Magnetfeld induziert also die Ausrichtung der Domänen parallel zum Feld. Für den isotropen Fall, d.h. es existieren keine bevorzugten Richtungen der Magnetisierungen bzw. das Material wurde ideal demagnetisiert, gilt [Engd00] [Cull11]:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_s \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad \text{Gl. 2.26}$$

mit  $\lambda_s$  der Sättigungsmagnetostruktionskonstante und  $\theta$  dem Winkel zwischen der Magnetisierung und der Messrichtung. Sind alle Domänen im rechten Winkel zum externen Magnetfeld ausgerichtet gilt für die Magnetostruktion [Cull11]:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s \cos^2 \theta \quad \text{Gl. 2.27}$$

Hier ist  $\theta$  der Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und der Feldrichtung. Für diesen Fall gilt, dass die magnetostruktive Dehnung eine Funktion des Quadrats der Magnetisierung  $M$  ist [Engd00]. Diesen Zusammenhang verdeutlicht. Abb. 2.4 (a).



**Abb. 2.4:** (a) Magnetisierungskurve (simuliert durch Langevin-Funktion) und Magnetostruktion (quadrierte Magnetisierungskurve). (b) piezomagnetischer Koeffizient (Ableitung der Magnetostruktion) in Abhängigkeit des externen magnetischen Feldes  $H_{\text{Bias}}$ .

Für die Darstellung der Magnetisierung in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes wurde die Langevin-Funktion genutzt (Abb. 2.4 (a), geschlossene Symbole). Diese mathematische Funktion kann zur Beschreibung der Magnetisierung genutzt werden. Durch Quadrierung wird ein Modell zur Beschreibung der Magnetostruktion erlangt (Abb. 2.4 (a), offene Symbole).

Alle ferromagnetischen Materialien zeigen mehr oder weniger ausgeprägt den magnetostruktiven Effekt. So hat reines Eisen eine Magnetostruktion von  $\lambda_s = 20 \cdot 10^{-6}$

[Clar00], Legierungen von Eisen mit Elementen der Seltenen Erden zeigen hingegen deutlich höhere Werte. So besitzt  $\text{TbFe}_2$  ein  $\lambda_s = 2000 \cdot 10^{-6}$  [Clar74] oder Terfenol D ( $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_{1,92}$ ) ein maximales  $\lambda_s = 1400 \cdot 10^{-6}$  [Sand94]. Allerdings fordert der hier angedachte Einsatz als Sensormaterial eine hohe magnetische Suszeptibilität, welche bei den genannten Materialien nicht gegeben ist. Dies bedeutet, für den Sensoreinsatz sollten bereits kleine magnetische Felder zu einer Dehnung des magnetischen Materials führen. Anders ausgedrückt sollte die Steigung der Magnetostriktionkurve, gegeben durch  $\partial\lambda/\partial H$  (siehe Abb. 2.4 (b)), in Abhängigkeit des externen Feldes maximal werden, wobei  $\partial\lambda/\partial H = d_{ij}^m$  den piezomagnetischen Koeffizienten darstellt. Hierfür sind somit weichmagnetische Materialien mit einer hinreichend hohen Magnetostriktion gefordert. Erfüllt wird diese Anforderung durch metallische Gläser, wie den amorphen Legierungen von Eisen, Kobalt, Bor und Silizium. Der Wert der Magnetostriktion ist mit  $\lambda_s = 30 \cdot 10^{-6}$  [Lach93] vergleichsweise gering, allerdings ist die magnetische Permeabilität mit  $\mu_r = 40000$  sehr hoch [Yang11]. Dies bedeutet, dass die Kombination aus einer ausgeprägten Magnetostriktion und einer geringen Anisotropieenergie ferromagnetische metallische Gläser zu einem geeigneten Material für magnetostriktive Sensoren macht [Thom92]. Der Nachteil bei der Verwendung von metallischen Gläsern ist, dass sie amorphe metallische Legierungen sind. Sie besitzen im Gegensatz zu kristallinen Materialien mit einer Fernordnung nur eine Nahordnung. Sie sind metastabil und neigen bei entsprechenden Temperaturen zur Kristallisation. Dies geht einher mit einer Verringerung der magnetischen Suszeptibilität. Dies gilt auch für das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte amorphe metallische Material  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ , im Weiteren abgekürzt als FeCoSiB. Weitere Beispiele für die Eigenschaften von FeCoSiB-Schichten werden im entsprechenden Abschnitt des Kapitels 4 diskutiert.

## 2.2 Stand der Technik

### 2.2.1 Ferroelektrische Materialsysteme

Bleizirkonattitanat (PZT) ist das Ferroelektrikum der Wahl für Anwendungen in Bereich der Sensorik oder Aktuatorik aufgrund seiner herausragenden piezoelektrischen Eigenschaften. Allerdings wird, wie bereits in der Einleitung erwähnt, die Verwendung von bleihaltigen Materialien durch gesetzliche Vorgaben mehr und mehr beschränkt. Diese gesetzlichen

Regularien haben zum Ziel, den Verbraucher vor giftigen Substanzen wie Blei zu schützen. Eine PZT-Keramik enthält bis zu 60 Masse-% Blei. Allerdings relativiert sich eine solche Aussage, wenn man eine beispielsweise 1 µm dicke piezoelektrische Schicht auf einem circa 500 µm dicken Substrat betrachtet, denn dann liegt der kritische Anteil von Blei bei Bruchteilen vom Prozentbereich. Auch ist die Keramik PZT trotz des hohen Bleigehaltes nicht als äußerst kritisch zu sehen [MSDS11], da bisher noch keine akute Giftigkeit von PZT nachgewiesen werden konnte. Als äußerst kritisch ist allerdings die Herstellung von PZT-Keramiken zu sehen. So entstehen während der Herstellung beispielsweise durch die Nachbearbeitung der Keramik bleihaltige Abfälle in Form von Stäuben. Ebenso entsteht während des Sinterprozesses Bleioxid (PbO), welches bei den prozessrelevanten Sintertemperaturen aus der PZT-Keramik während der Herstellung verdampft. Die Giftigkeit von PbO ist erwiesen [MSDS10]. Der Hauptweg der Aufnahme von bleihaltigen Verbindungen verläuft über die Atemwege. Etwa 30 – 70 % des so aufgenommenen Bleis wird in den Blutkreislauf überführt [Pand09]. Die Toxizität von Blei im menschlichen Körper hat verschiedene Ursachen. Zum einen zeigt das elektropositive Metall eine hohe Affinität zu Enzymen, die für die Synthese von Hämoglobin notwendig sind, zum anderen beschränkt es die mitochondriale oxidative Phosphorylierung. Dies führt zu einer Reduzierung des Intelligenzquotienten. Als drittes sei die genverändernde Wirkung des Bleis genannt [Pand09], [Goer92]. Diese Gründe, aber insbesondere die gesetzlichen Vorgaben, führten zu einem verstärkten Interesse an existierenden bleifreien Ferroelektrika und an der Suche nach neuen, bisher nicht erforschten bleifreien Verbindungen und Systemen [Maed04], [Take08], [Röde09], [Akse10]. Als ein Hinweis für dieses erstarkte Interesse sei nur erwähnt, dass sich in dem Zeitraum des letzten Jahrzehnts die Anzahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet fast um den Faktor 200 erhöht hat [Röde09]. Dementsprechend existiert eine Vielzahl von bleifreien ferroelektrischen Materialsystemen. Als Beispiele seien die Verbindungen Bariumtitanat ( $BaTiO_3$ , BTO), Kaliumnatriumniohat ( $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , KNN), Natriumbismuttitanat ( $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ , NBT), Kaliumbismuttitanat ( $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ , KBT) sowie binäre oder ternäre Systeme dieser Verbindungen genannt [Maed04], [Pand09], [Akse10]. Ebenso führen Dotierungen zu einem verbesserten Verhalten, insbesondere hinsichtlich der piezoelektrischen Eigenschaften. Eine Auswahl von Beispielen zeigt Tabelle 2.1. Anhand der Übersicht wird deutlich, dass bleifreie Materialsysteme mit piezoelektrischen Koeffizienten, die vergleichbar bzw. gleichwertig zu undotiertem PZT sind, existieren. Mit Bariumcalciumtitanatzirkonat ( $(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$ , BCZT) existiert eine weitere hochinteressante bleifreie ferroelektrische Verbindung. Diese Verbindung weist einen



piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33} = 620 \text{ pC/N}$  auf und ist somit noch hochdotierten PZT-Keramiken überlegen [Liu09]. Dieses und das für die vorliegende Arbeit ebenso genutzte Materialsystem PZT werden in den folgenden Abschnitten eingehend behandelt.

**Tabelle 2.1: Di- und piezoelektrische Eigenschaften von bleifreien Ferroelektrika und PZT.**

Verbindung	$\epsilon_r$	$d_{33} [\text{pC/N}]$	$T_c [^\circ\text{C}]$
BTO	1400 <sup>6</sup>	140 <sup>6</sup>	130 <sup>6</sup>
KNN	500 <sup>6</sup>	70 8- 95 <sup>6</sup>	400 <sup>6</sup>
NBT	302,6 <sup>6</sup>	64 <sup>6</sup>	310 <sup>6</sup>
KBT	517 <sup>7</sup>	69,8 <sup>7</sup>	437 <sup>7</sup>
NBT-BT <sup>1</sup>	580 <sup>7</sup>	125 <sup>7</sup>	288 <sup>7</sup>
KNN-NBT <sup>2</sup>	-	195 <sup>7</sup>	375 <sup>7</sup>
KBT-BT-KNN <sup>3</sup>	-	167 <sup>7</sup>	340 <sup>7</sup>
KBT-NBT-ST-LO <sup>4</sup>	768 <sup>6</sup>	215 <sup>6</sup>	320 <sup>6</sup>
KNN-LT-LS <sup>5</sup>	1570 <sup>9</sup>	416 <sup>9</sup>	253 <sup>9</sup>
PZT	2300 <sup>9</sup>	200–500 <sup>9</sup>	250 <sup>9</sup>

<sup>1</sup>  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$

<sup>2</sup>  $0,97(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3 - 0,03(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$

<sup>3</sup>  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,78} - (\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,22}\text{TiO}_3 - 0,03(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3$

<sup>4</sup>  $0,96\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,84}\text{K}_{0,16})_{0,5}\text{TiO}_3 + 0,04\text{SrTiO}_3 + 0,2\text{Ma.} - \% \text{La}_2\text{O}_3$

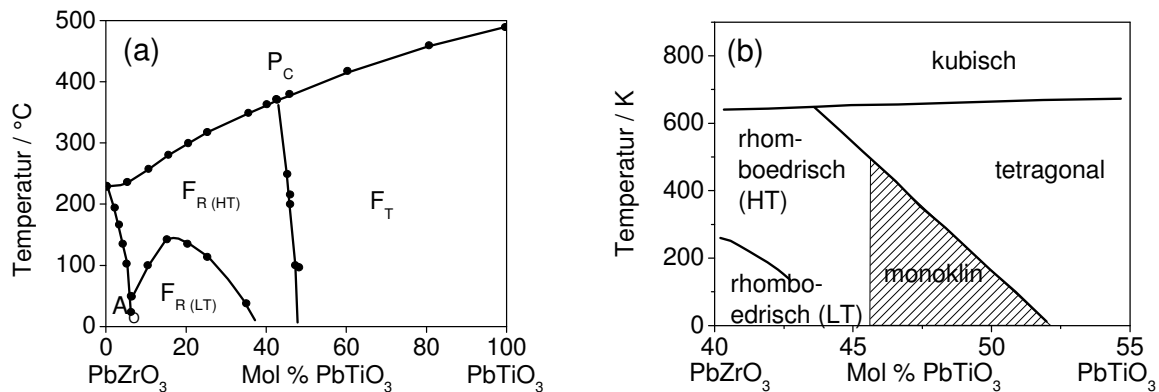
<sup>5</sup>  $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$

<sup>6</sup> [Pand09], <sup>7</sup> [Akse10], <sup>8</sup> [Maed04], <sup>9</sup> [Sait04]

### 2.2.1.1 Das $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ -Phasendiagramm

Die mit bedeutendsten polykristallinen ferroelektrischen Materialien basieren auf festen Lösungen aus Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ) und Bleizirkonat ( $\text{PbZrO}_3$ ). Beide Phasen sind vollständig miteinander mischbar und resultieren in Verbindungen des Typs  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT). Sowohl die beiden Randkomponenten als auch die Lösungen kristallisieren in der

perowskitischen Struktur mit der Formel  $ABO_3$  mit Bleiionen auf den A-Plätzen und Titan- bzw. Zirkoniumionen auf den B-Plätzen. Wie dem Phasendiagramm zu entnehmen ist, existieren abhängig von der Zusammensetzung und der Temperatur verschiedene Modifikationen. Abb. 2.5 (a) zeigt das Phasendiagramm des Systems  $PbTiO_3 - PbZrO_3$  [Jaff71].



**Abb. 2.5:** Phasendiagramm  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  (a) nach Jaffe [Jaff71] mit  $P_C$  der kubischen paraelektrischen,  $F_T$  der ferroelektrischen tetragonalen,  $F_R$  der ferroelektrischen rhomboedrischen (mit einer rhomboedrischen Hochtemperatur- (HT) und Niedrigtemperaturphase (LT)) und  $A_0$  der antiferroelektrischen orthorhombischen Phase. (b) korrigierte Version des Phasendiagramms nach Nehoda et al. [Neh99].

Bei hohen Temperaturen existiert eine rein kubische Phase. Diese ist zentrosymmetrisch, somit nicht piezoelektrisch und paraelektrisch. Diese Phasengrenze, oberhalb derer die kubische Struktur eingenommen wird, markiert gleichzeitig die Curietemperatur. Unterhalb dieser zeigen Ti-ionenreiche Phasen eine tetragonale Struktur und Zr-ionenreiche Phasen eine rhomboedrische Struktur. Das Phasendiagramm zeigt eine Grenze bei der Zusammensetzung  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ , die die Existenz der beiden Phasen abgrenzt. Diese nahezu senkrecht verlaufende und somit nahezu temperaturunabhängige Grenze markiert die sogenannte morphotrope Phasengrenze (engl.: morphotropic phase boundary, MPB) [Jaff62]. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um eine feste, definierte Grenze, sondern eher um ein Koexistenzgebiet nahe der Grenze, in dem beide Phasen vorhanden sind. Die Koexistenz der rhomboedrischen und der tetragonalen Phase an der MPB ist der Grund der überragenden piezoelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften von PZT, die an der MPB Extremwerte annehmen [Shro07], [Mich09]. Der Grund hierfür ist einerseits die Summierung der Polarisationsrichtungen auf 14, in der rhomboedrischen Phase existieren acht Richtungen

entsprechend der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung und sechs entsprechend der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung in der tetragonalen Phase [Priy12], andererseits erreicht man durch Anlegen eines elektrischen Feldes, also durch Polen, beispielsweise ein Anwachsen der Tetragonalität, wenn die Richtung des äußeren Feldes mit dem Vektor der spontanen Polarisation übereinstimmt. Dies führt zu einer Erhöhung der Orientierungspolarisation im Phasenkoexistenzgebiet gegenüber einphasigen Gebieten [Mich09].

Eingehende Untersuchungen durch Noheda et al. im Bereich der morphotropen Phasengrenze durch hochauflösende Röntgendiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung zeigten, dass eine PZT-Phase mit monokliner Struktur existiert (siehe Abb. 2.5 (b)) [Nohe99], [Nohe02]. Die Polarisationsrichtung ist im monoklinen Gitter nicht mehr auf eine Richtung festgelegt, sondern kann irgendwo zwischen der  $[001]$ - und der  $[111]$ -Achse liegen [Nohe99]. Nach Guo et al. liegt sie in der  $(110)$ -Ebene [Guo00].

### 2.2.1.2 Das $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ - $\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$ - Phasendiagramm

Liu et al. publizierten im Jahr 2009 über ein bleifreies System mit den beiden Randkomponenten  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$  –  $\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$ , kurz  $\text{BCT} - x\text{BCT}$  [Liu09]. Das Phasendiagramm zeigt Abb. 2.6 (a).

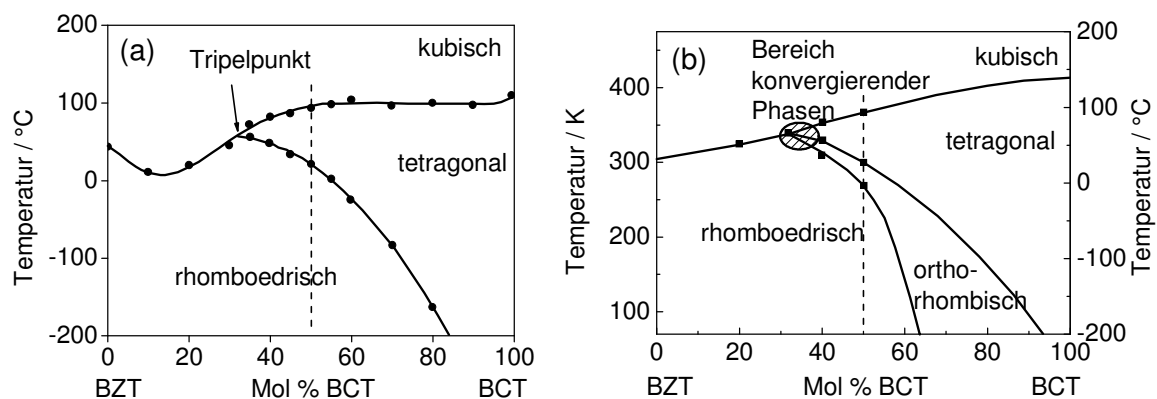
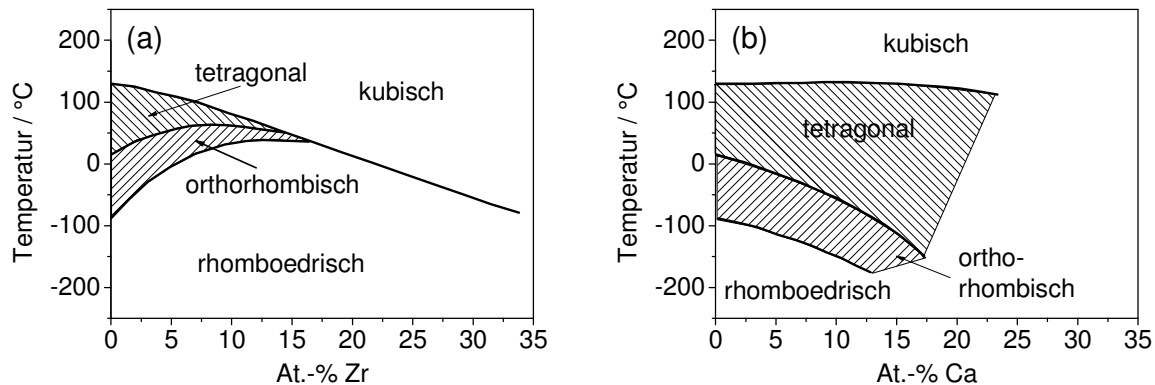


Abb. 2.6: Phasendiagramm  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$ –  $\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$  (a) nach Liu et al. (Liu2009) und (b) korrigierte Version nach Keeble et al. (Keeble2013).

Die beiden Randkomponenten  $\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$  (BCT) und  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})\text{O}_3$  (BZT) basieren im Grunde auf mit Ca bzw. Zr substituierte  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken. Deren Einfluss auf die Struktur wurde bereits durch Jaffe eingehend beschrieben (siehe Abb. 2.7) [Jaff71]. So führt

der Einbau von Zr-Ionen auf Ti-Plätzen bei höheren Gehalten ( $x > 10 \text{ At.-%}$ ) zum Einen zu einer nahezu linearen Abnahme der Curietemperatur, zum Anderen verringert sich der Existenzbereich der tetragonalen und orthorhombischen Phase mit steigendem Zr-Gehalt (Abb. 2.7 (a)). Ab einer Konzentration von ca. 17 At.-% Zr existiert nur noch ein temperaturabhängiger Modifikationswechsel von der rhomboedrischen zur kubischen Phase. Die Dotierung mit Zr führt somit zu einer Destabilisierung der tetragonalen und orthorhombischen Phase, wohingegen die rhomboedrische Phase stabilisiert wird [Mits61]. Die Substitution von Ca-Ionen auf Ba-Plätzen hat im untersuchten Bereich hingegen nahezu keinen Einfluss auf die Übergangstemperatur vom Kubischen zum Tetragonalen (siehe Abb. 2.7 (b)). Weiterhin vergrößert sich der Existenzbereich der tetragonalen Phase zu niedrigeren Temperaturen mit steigendem Ca-Ionenanteil [Mits61].



**Abb. 2.7:** Einfluss der Substitution von (a) Zr und (b) Ca in  $\text{BaTiO}_3$  Keramiken auf die verschiedenen Übergangstemperaturen. Diagramme nach Jaffe (Jaffe1971, S. 94).

Das Phasendiagramm  $\text{BCT} - x\text{BCT}$  ist ebenfalls durch das Auftreten einer morphotropen Phasengrenze (MPB) gekennzeichnet (siehe Abb. 2.6 (a)). Sie trennt die ferroelektrische rhomboedrische Zr-ionenreiche Phase von einer ferroelektrischen tetragonalen Ca-ionenreichen Phase. Im Gegensatz zu PZT ist die MPB hier gekippt. Die Zusammensetzung der MPB zeigt also eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Eine weitere Besonderheit dieser MPB ist die Existenz eines Tripelpunktes bei  $x \approx 32 \text{ At.-%}$  und einer Temperatur von  $T \approx 57^\circ\text{C}$ . An diesen Punkt existieren parallel eine kubische, eine tetragonale und eine rhomboedrische Phase [Lui09]. Tripelpunkte kennzeichnen auch die Phasendiagramme von bleihaltigen hochpiezoelektrischen Systemen wie PZT oder PMN-PT [Cox01]. Bei einer Zusammensetzung von  $\text{BCT} - 50\text{BCT}$  (im Weiteren abgekürzt als BCZT) liegt eine Verbindung vor, die bei Raumtemperatur im Bereich der MPB liegt. Diese

Verbindung zeigt Extremwerte wie die höchste Polarisierung, die höchste remanente Polarisierung, das geringste Koerzitivfeld oder die höchste Permittivität. Interessanter sind die piezoelektrischen Eigenschaften dieser Verbindung, die bei Raumtemperatur ein  $d_{33}$  von 560-620 pC/V besitzt [Liu09]. Das Maximum des piezoelektrischen Koeffizienten verschiebt sich allerdings mit steigender Temperatur entsprechend der Lage der MPB zu Verbindungen mit geringeren BCT-Gehalten. Trotz alledem, die piezoelektrischen Eigenschaften von BCZT bei Raumtemperatur sind vergleichbar mit hochdotierten PZT-Keramiken, wie PZT H-5 mit  $d_{33} \approx 590 \text{ pC/V}$  [Lui09], und deutlich höher als undotiertes PZT mit einer Zusammensetzung entsprechend der MPB mit einem  $d_{33} \approx 223 \text{ pC/V}$  [Jaff71]. Den Grund für die herausragenden piezoelektrischen Eigenschaften sehen Lui et al. in dem Vorhandensein eines Tripelpunktes im Ausgangspunkt der MPB. Dieser trikritische Punkt führt zu einer geringeren Energiebarriere für die Polarisationsrotation und Gitterverzerrung [Lui09].

Es existieren einige weitere bleifreie Verbindungen, die eine MPB aufweisen. Als Beispiel sei hier das System  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  erwähnt. In diesem System trennt eine MPB eine ferroelektrische rhomboedrische und eine ferroelektrische tetragonale Phase. Die gekrümmte MPB endet nicht in einem typischen kubischen Übergang sondern in einer antiferroelektrischen Phase. Auch weisen Verbindungen nahe der MPB dieses Systems Extremwerte auf, so ein  $d_{33} \approx 150 \text{ pC/V}$ . Allerdings sind diese bei weitem nicht mit den piezoelektrischen Eigenschaften von PZT vergleichbar [Shro07], [Take91].

Noch eingehender wurde der Bereich der morphotropen Phasengrenze durch Keeble et al. durch hochauflösende Röntgendiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung im System BZT-BCT untersucht (siehe Abb. 2.6 (b)) [Keeb13]. Ausgehend von der Überlegung, dass ein rhomboedrisch-tetragonal-kubischer Phasenwechsel unüblich ist, postulierte die Gruppe entweder die Existenz einer orthorhombischen Phase, einer monoklinen Phase (ähnlich wie im System PT-PZ) oder eine durch den Einbau von Ca-Ionen induzierte weitreichende Oktaederverkippung.

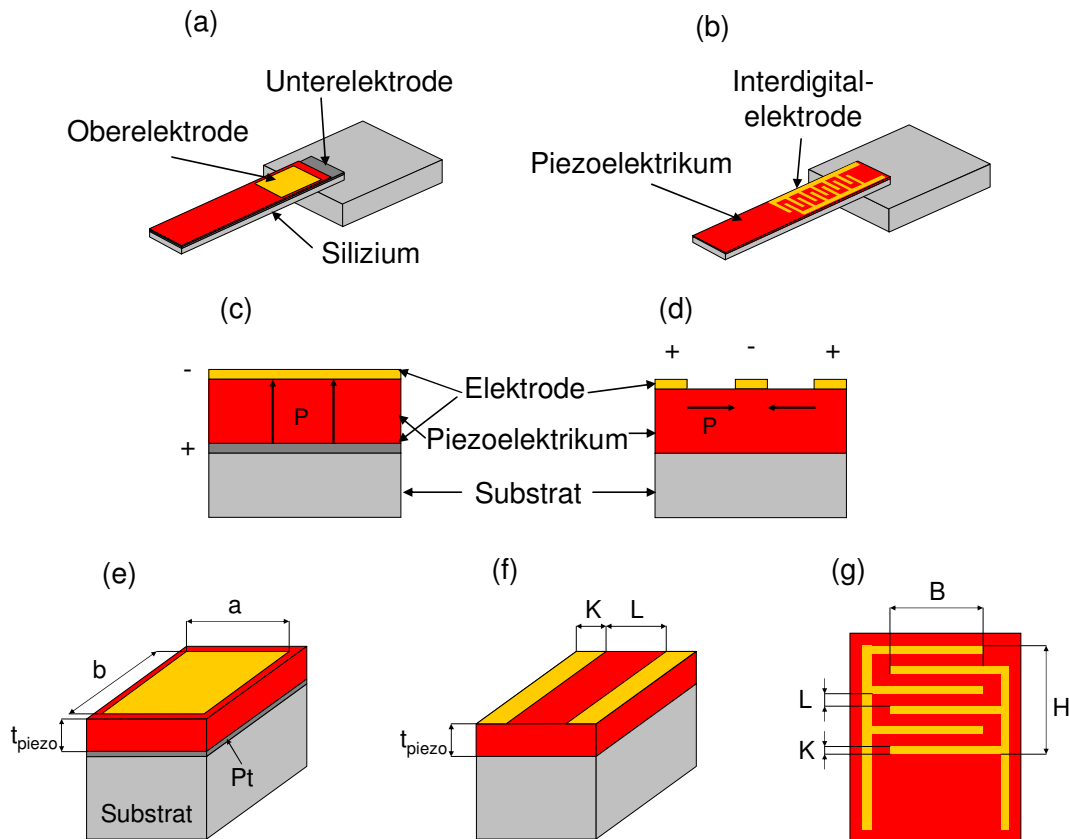
Bestätigt wurde durch die Untersuchungen die Existenz einer orthorhombischen Phase. Das orthorhombische Phasengebiet endet auch in diesem Fall nicht in einem Tripelpunkt, da nach der Gibbsschen Phasenregel für Feststoffe nicht vier Phasen parallel existieren können,

sondern in einem Gebiet konvergierender Phasen [Keeb13]. Das zusätzliche Phasengebiet hat zur Folge, dass die Verbindung BCZT temperaturabhängig die Phasenwechsel rhomboedrisch-orthorhombisch-tetragonal-kubisch zeigt, analog dem undotierten Ausgangsmaterial BTO.

### 2.2.2 Ferroelektrische Schichten

Der Trend zur Miniaturisierung von Sensoren oder Aktuatoren führte zur Entwicklung von Mikrosystemen (engl.: micro-electro-mechanical-systems, MEMS). Ein solches Mikrosystem besteht aus einem Substrat, üblicherweise Siliziumeinkristallscheiben (Siliziumwafer) und einer darauf befindlichen funktionellen dünnen Schicht. Aufgrund der intrinsisch vorhandenen elektromechanischen Kopplung in piezoelektrischen Materialien sind diese geradezu prädestiniert, in MEMS genutzt zu werden [Mura08]. Im Falle von Sensoren wird das Prinzip genutzt, dass unter dem Einfluss von externen mechanischen Spannungen die Generierung von Ladungen am Piezoelektrikum erfolgt. Umgekehrt erfolgt im Falle von Aktuatoren eine mechanische Dehnung des piezoelektrischen Materials durch das Anlegen einer elektrischen Spannung. Ein einfaches Beispiel eines Mikrosystems wäre die Realisierung einer simplen Biegerstruktur (siehe Abb. 2.8 (a)). Wird der einseitig fixierte Bieger durch einen äußeren mechanischen Einfluss in Schwingungen versetzt, erfolgt am Piezoelektrikum die Generierung von Ladungen, die in Form einer Spannung abgegriffen werden können. Umgekehrt wird der Bieger verformt, wenn eine elektrische Spannung angelegt wird.

Als Materialien in solchen Mikrosystemen kommen polykristalline, piezoelektrische Dünnschichten zum Einsatz. Diese können Ferroelektrika, wie PZT oder nichtferroelektrische polare Materialien wie Aluminiumnitrid (AlN) sein. Bei der letztgenannten Materialgruppe ist allerdings eine Reorientierung der für die Piezoelektrizität entscheidenden polaren Achse nicht möglich. Das bedeutet, dass nur durch die Schichtherstellung eine texturierte und somit piezoelektrische Schicht gewährleistet ist [Mura08]. Im Falle von AlN-Schichten ist dies auch leicht möglich, da die bevorzugte Wachstumsrichtung aufgrund der Wurtzitstruktur mit der Richtung der polaren Achse zusammenfällt. Anders ist es im Falle von ferroelektrischen Schichten. Hier kann nachträglich eine polykristalline Schicht mittels eines externen elektrischen Feldes in Richtung der polaren Achse orientiert oder reorientiert werden.



**Abb. 2.8:** Schematische Darstellung eines Mikrosystems in Form eines einfachen Biegers mit (a) Plattenkondensatorelektrode und (b) mit ID-Elektrode. Verlauf der polaren Achse  $P$  bei einem (c) Plattenkondensator und (d) einer ID-Elektrode. Schematische Verdeutlichung der Geometrie eines (e) Plattenkondensators, (f) und (g) einer ID-Elektrode.

Die am Piezoelektrikum generierten Ladungen werden über metallische Elektroden in Form einer elektrischen Spannung abgegriffen. Hierbei sind zwei Elektrodenformen möglich, einerseits das Plattenkondensatordesign (Abb. 2.8 (a)) und andererseits Interdigitalelektroden (ID-Elektroden, Abb. 2.8 (b)). Abb. 2.8 (c) und (d) verdeutlichen die beiden Konzepte. Hierbei wird anhand des Plattenkondensatordesigns die notwendige Richtung der polaren Achse eines nichtferroelektrischen Materials (markiert durch Pfeile) beziehungsweise die Polarisationsrichtung deutlich. Durch eine senkrecht zur Substratoberfläche gewachsene Textur und mit einer in dieser Richtung ebenfalls vorhandenen polaren Achse können somit nichtferroelektrische Piezoelektrika wie AlN genutzt werden. Im Falle der ID-Elektroden können nur ferroelektrische Materialien wie PZT eingesetzt werden, da in diesem Fall das Material jeweils antiparallel zwischen den Elektrodenfingern gepolt werden muss (siehe Abb. 2.8 (d)) [Trol04], [Mura08].

Untersuchungen zu Mikrosystemen für auf ferroelektrischen Dünnschichten basierenden „Energy-Harvesting“-Anwendungen zeigen, wie entscheidend die Wahl des Elektrodendesigns auf die Höhe der generierten Spannung ist. Hierbei wurde ein Vorteil von ID-Elektroden gegenüber dem Plattenkondensatoraufbau festgestellt [Jeon03], [Mura09a], [Math09], [Knig10]. Im Falle eines Plattenkondensators skaliert die generierte Spannung mit der Schichtdicke des Piezoelektrikums, bei ID-Elektroden skaliert sie in erster Näherung mit dem Abstand der ID-Elektroden, der üblicherweise ein vielfaches der Schichtdicke ist. Somit können bei dünnen Schichten erhebliche Steigerungen gegenüber Plattenkondensatorelektroden erreicht werden. Ein weiterer Vorteil der ID-Elektroden resultiert aus der Geometrie, da die mechanische Dehnung der piezoelektrischen Schicht bei den Biegebalken geometrisch bedingt in Längsrichtung erfolgt. Die Anordnung der Elektroden des piezoelektrischen Materials erfolgt aber bei dem herkömmlichen Plattenkondensatordesign senkrecht dazu (transversaler  $d_{31}$  Effekt, L-T-Modus). Würde hingegen ebenfalls die elektrische Spannung in Längsrichtung abgegriffen, wie dies im Falle der Verwendung der ID-Elektroden der Fall ist, nutzt man den longitudinalen Effekt ( $d_{33}$ -Effekt, L-L Modus). Nach Sood et al. ergibt sich die generierte elektrische Spannung  $V_{31}$  für den L-T-Modus (Plattenkondensatordesign) aus [Sood04]:

$$V_{31} = \sigma_{xx} \cdot g_{31} \cdot t_{piezo} \quad \text{Gl. 2.28}$$

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_{33} \cdot \epsilon_0} \quad \text{Gl. 2.29}$$

mit  $\sigma$  der mechanischen Spannung,  $g_{31}$  dem piezoelektrischen Spannungskoeffizienten,  $d_{31}$  dem piezoelektrischen Ladungs- bzw. Dehnungskoeffizienten,  $t_{piezo}$  der Schichtdicke der piezoelektrischen Phase,  $\epsilon_0$  der elektrischen Feldkonstante und  $\epsilon_{33}$  der Dielektrizitätskonstante.

Für eine piezoelektrische Schicht betrieben im L-L-Modus (ID-Elektrode) ergibt sich die Spannung aus [Jeon03]:



$$V_{33} = \sigma_{xx} \cdot g_{33} \cdot L \quad \text{Gl. 2.30}$$

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_{33} \cdot \epsilon_0} \quad \text{Gl. 2.31}$$

mit  $L$  dem ID-Elektrodenabstand. Geht man im Allgemeinen von einem ca. Faktor 2 höheren  $d_{33}$ , bzw.  $g_{33}$  gegenüber  $d_{31}$ , bzw.  $g_{31}$  und z.B. einem  $L \approx 10 \cdot t_{\text{piezo}}$  aus, wobei  $t_{\text{piezo}}$  die Schichtdicke der piezoelektrischen Schicht ist, sollte sich die generierte elektrische Spannung um einen Faktor von 20 erhöhen [Sood04], [Jeon03].

Die Kapazität  $C$  eines Plattenkondensators ergibt sich zu (siehe Abb. 2.8 (e)):

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{t_{\text{piezo}}} \quad \text{Gl. 2.32}$$

mit  $A$  als Fläche des Plattenkondensators,  $t_{\text{piezo}}$  der Schichtdicke,  $\epsilon_r$  der Dielektrizitätskonstante und  $\epsilon_0$  der elektrischen Feldkonstante. Bei Verwendung einer ID-Elektrode bestimmt sich die effektive Elektrodenfläche  $A$  aus (siehe Abb. 2.8 (f) und (g)) [Zhan03]:

$$A = B \cdot t_{\text{piezo}} \cdot (n - 1) \quad \text{Gl. 2.33}$$

mit  $B$  der effektiven Breite der ID-Elektrode und  $n$  der Anzahl der Elektrodenfinger. Die Kapazität  $C$  ergibt sich dann wie folgt:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{B \cdot t_{\text{piezo}} \cdot (n - 1)}{L} \quad \text{Gl. 2.34}$$

mit  $L$  dem Abstand der Finger und  $n$  der Anzahl der Finger.

Wie bereits erwähnt, können Ferroelektrika bei beiden Elektrodendesigns genutzt werden. Neben dem bekannten PZT können auch bleifreie ferroelektrische Materialien in Form von dünnen Schichten zum Einsatz kommen. Tabelle 2.2 zeigt einige Beispiele mit ihren wichtigsten piezoelektrischen und dielektrischen Kennwerten.

Diese Aufstellung ist nur ein kleiner Ausschnitt der Bandbreite von ferroelektrischen Schichten. Einen tieferen Einblick in die piezo- und dielektrischen Eigenschaften wird an den entsprechenden Stellen in Kapitel 4 gegeben und diskutiert.

**Tabelle 2.2: Übersicht von Eigenschaften von ferroelektrischen Schichten.**

Material	$d_{33,f}$ [pm/V]	$\epsilon$
PZT	120 <sup>1</sup> – 150 <sup>2</sup>	300 – 1300 <sup>3</sup>
0,94Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> –0,06BaTiO <sub>3</sub>	51,6 <sup>4</sup>	654 <sup>4</sup>
(K <sub>0,48</sub> Na <sub>0,48</sub> Li <sub>0,04</sub> )(Nb <sub>0,995-x</sub> Mn <sub>0,005</sub> Ta <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	61 <sup>5</sup>	2649 <sup>5</sup>
(Na <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> ) <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub>	98 <sup>6</sup>	579 <sup>6</sup>

<sup>1</sup> [Lede03], <sup>2</sup> [Sama11], <sup>3</sup> [Trol04], <sup>4</sup> [Acha12], <sup>5</sup> für x=0,1 [Ahn12], <sup>6</sup> für x=0,18 [Dong11]

### 2.2.3 Schichtherstellung

Es existiert eine breite Palette von Verfahren zur Herstellung von dünnen ferroelektrischen Schichten, speziell für PZT. Dünne PZT-Schichten können beispielsweise durch Kathodenzerstäubung [Krup83], [Yang95], [Mard05], [Wu07] oder durch chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) hergestellt werden [Saka91], [Fost97], [Bai98], [Zhao04].

Eine weitere Methode ist die Herstellung von dünnen Schichten mittels gepulster Laserabscheidung, kurz PLD (engl.: pulsed laser deposition) genannt. Die Herstellung von dünnen Schichten mittels Laserablation erlebte ihren endgültigen Durchbruch im Jahre 1983 mit der erfolgreichen Herstellung von supraleitenden Schichten [Zait83]. Später wurde diese Methode auch erfolgreich auf ferroelektrische PZT-Schichten übertragen [Chia90], [Otsu90], wobei dies nicht die erste erfolgreiche Abscheidung von ferroelektrischen Schichten markierte. Bereits im Jahre 1969 wurde durch Schwarz et al. BTO-Schichten durch gepulste Laserabscheidung hergestellt [Schw69].

Neben den bereits erwähnten Methoden zur Herstellung von dünnen funktionalen Schichten wie PZT besteht eine weitere Technik in der Abscheidung von metallorganischen Lösungen auf geeigneten Substraten [Xu92], [Schw95], [Schw97], [Vert05]. Die metallorganischen

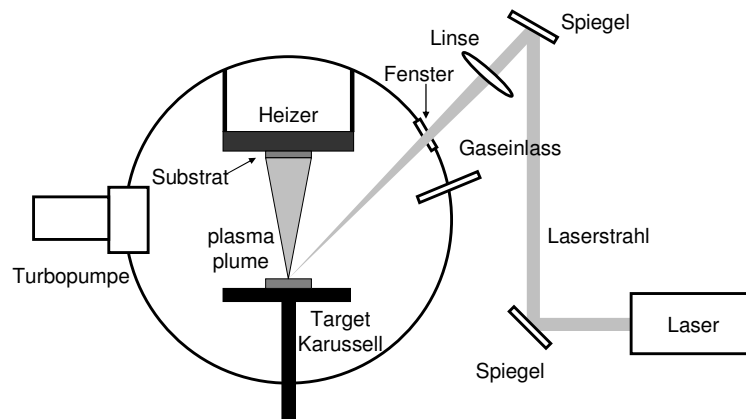
Verbindungen können dann unter Bildung von Metalloxiden thermisch zersetzt werden [Mich09]. Diese Entwicklung begann mit der Publikation von Fukushima et al. über die Herstellung von PZT-Schichten durch Abscheidung aus organischen Lösungen vor nahezu 30 Jahren [Fuku84].

In den folgenden Abschnitten werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Verfahren vorgestellt.

### **2.2.3.1 Schichtherstellung mittels gepulster Laserabscheidung**

Mittels der gepulsten Laserabscheidung (PLD) ist es möglich, qualitativ hochwertige Schichten auf geeigneten Substraten herzustellen. Ein hochenergetischer gepulster Laser wird auf ein Material gelenkt. Die auftreffenden Laserpulse führen zum Verdampfen des Materials und eine Plasmawolke entsteht. Diese wird auf einem Substrat abgeschieden und eine dünne Schicht entsteht. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist es, dass eine nahezu identische Überführung der Stöchiometrie des abzuscheidenden Materials auf die entstehende Schicht möglich ist [Easo07], [Chri03].

Eine PLD-Anlage besteht im Wesentlichen aus einem evakuierbaren Rezipienten verbunden mit leistungsfähigen Vakuumpumpen, einem Träger für das abzuscheidende Material (Targetträger), einem beheizbaren Träger für das Substrat und dem Herzstück der Anlage, einem Laser (Abb. 2.9). Üblicherweise sollte eine PLD-Kammer einen Unterdruck im Ultrahochvakuumbereich erreichen können [Chri03]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Anlage, eine Anlage der Firma Surface, handelt es sich um einen Gaslaser mit einer Kryptonfluoridfüllung. Dieser emittiert hochenergetisches ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge von 248 nm. Des Weiteren besitzen PLD-Anlagen eine kontrollierbare Gaszufuhr für die während der Abscheidung notwendige Zufuhr von Prozessgasen wie Sauerstoff.



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung einer PLD-Kammer mit ihren wichtigsten Bestandteilen.

Der Ablauf der Beschichtung verläuft in mehreren Schritten. Ein hochenergetischer Laserimpuls trifft im ersten Prozessschritt auf das Targetmaterial. Hierbei erfolgt die Bildung eines Plasmas aus atomaren oder diatomaren Teilchen, Molekülen oder Ionen des abzuscheidenden Materials. In diesem ersten Schritt erfolgt die Absorption der Energie des Laserlichtes durch das Targetmaterial. Dieses schmilzt partiell auf und beginnt zu verdampfen. Die Schmelzfront breitet sich in das Innere aus, das verdampfte Material interagiert mit dem Laserlicht und wird teilweise absorbiert. Das entstehende birnenförmige Laserwechselwirkungsvolumen (engl.: plasma plume) bewegt sich darauf in Richtung des Substrates. Das transportierte Material trifft auf das Substrat auf und bildet dort die Schicht [Ashf04], [Easo07].

Die auftreffenden Partikel werden auf dem Substrat adsorbiert. Sie können auf der Oberfläche diffundieren und mit existierenden Partikeln Keime bilden oder die Bildung von solchen induzieren. Hierbei werden verschiedenste Modelle diskutiert. Es existiert der Mechanismus des dreidimensionalen Inselwachstums nach Volmer-Weber, das zweidimensionale Wachstum von kompletten Monolagen (Frank-van-der-Merwe) und das zweidimensionale Wachstum von Monolagen mit darauffolgender Keimbildung und dreidimensionalem Inselwachstum (Stranski-Krastanov). Welcher Mechanismus der dominierende ist, ist abhängig von der Energie der abgetragenen Partikel und der Bindungsenergie der Partikel auf dem Substrat [Ashf04], [Chri03].

Die einstellbaren Abscheideparameter haben einen großen Einfluss auf die Qualität der Schichten. So hat beispielsweise gerade die Substrattemperatur einen großen Einfluss auf die diskutierten Mechanismen während der Schichtbildung. Die Temperatur beeinflusst die

Mobilität der abgeschiedenen Teilchen auf dem Substrat oder die Bildung von Keimen, insbesondere durch den Einfluss der Diffusion, die eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt [Chri03], [Will00]. Ein weiterer entscheidender Parameter ist der Partialdruck des Prozessgases. Bei oxidischen Materialien wird in nahezu allen Fällen Sauerstoff als Prozessgas verwendet. Einerseits sollen Sauerstoffdefizite kompensiert werden, die bei einer Gasphasenabscheidung im Vakuum entstehen können [Chri03], andererseits beeinflusst das Gas die kinetische Energie des Laserwechselwirkungsvolumens. So werden die lasergenerierten Partikel in ihrer kinetischen Energie bei der Anwesenheit eines Prozessgases abgebremst. Dementsprechend werden auch die Vorgänge auf dem Substrat, wie Redeposition von Partikeln oder das Wachstum der Schicht, beeinflusst [Kreb03]. Ein weiterer zu betrachtender Parameter ist der Target-Substrat-Abstand. Hierbei wird als größter Einflussfaktor der winkelabhängige Streubereich der vom Target abgetragenen Partikel gesehen. Allerdings korreliert dieser Streubereich ebenso stark mit dem Prozessgasdruck. So wird mit steigendem Prozessgasdruck eine Verkleinerung der Abmessung des Laserwechselwirkungsvolumens aufgrund einer vermehrten Interaktion der Partikel mit dem Prozessgas beobachtet. Dies bedeutet, dass die Größe beziehungsweise die Länge des Laserwechselwirkungsvolumens begrenzt ist. Ist der Target-Substrat-Abstand im Bereich der Länge des Laserwechselwirkungsvolumens, ist der Einfluss des Abstandes gering. Überschreitet der Abstand aber deutlich die Länge des Laserwechselwirkungsvolumens, beobachtet man eine Verschlechterung der Partikeladhäsion auf dem Substrat [Chri03].

Es existieren noch weitere Einflussparameter wie die Laserenergie oder die Wellenlänge. Diese werden oder können nicht (Wellenlänge) variiert werden. Des Weiteren ist natürlich das Substrat selbst einer der wichtigsten Einflussfaktoren auf die Schichtqualität. Die Abscheiderate hängt ebenfalls von verschiedenen Parametern ab, wie von dem Abstand Substrat-Target, dem Kammerdruck, von der Laserenergie oder der Wellenlänge des Lasers sowie von dem abzuscheidenden Material selbst. Als Beispiel sei an dieser Stelle YBCO-Schichten angeführt, die mit einer Abscheiderate von bis zu  $0,9 \text{ \AA}$  pro Puls hergestellt wurden [Chris03]. Aufgrund des stationären Aufbaus der Laserstrahlgeometrie können üblicherweise nur relativ kleine Proben homogen hinsichtlich der Schichtdicke hergestellt werden (bei der im Rahmen der Arbeit verwendeten Anlage ca.  $10 \text{ mm}$  mal  $10 \text{ mm}$ ). Allerdings existieren auch kommerzielle Anlagen, die durch Substratbewegung und eine Rasterung des Lasers die Beschichtung größerer Substrate ermöglichen [Easo07].

### 2.2.3.2 Herstellung von PZT-Schichten durch Abscheidung aus organischen Lösungen

Ein weit verbreitetes Verfahren, dünne PZT-Schichten aus organischen Precursorlösungen herzustellen, basiert auf Lösungen aus Bleiacetat-Trihydrat und Zr- und Ti-Alkoxiden. Als Lösungsmittel dient hierbei zum Beispiel 2-Methoxyethanol [Atsu94], [Saeg97], [Law98], [Rean98]. Ebenso oft erfolgt eine Entwässerung des Bleiacetates durch Lösen in Methoxyethanol mit anschließender Destillation und Wiederauflösung in Methoxyethanol [Blum85], [Budd85], [Lede03]. Hierbei wird ein Austausch des Acetatrestes durch 2-Methoxyethanol diskutiert. Ebenso kann ein Austausch der Alkoholreste der Alkoholate durch 2-Methoxyethanol erfolgen [Turo02].

Eine zweite Möglichkeit, Precursor zur Herstellung von PZT-Schichten herzustellen, ist die Reaktion von Zr- und Ti-Alkoholaten sowie Pb-Acetat mit Essigsäure [Yi88], [Kwok93], [Limm01], [Chen96], [Iako03]. Diese Lösungen können mit Chelatbildnern wie Acetylaceton oder Diethanolamin stabilisiert und mit organischen Lösungsmitteln verdünnt werden. Die modifizierten Metallalkoholate reagieren hierbei zu metallorganischen Komplexen wie Oxoalkoxoacetylacetonaten [Turo02].

Viele Autoren bezeichnen diese Verfahren als Sol-Gel-Prozess, als Abscheidung metallorganischer Verbindungen (engl.: metal organic deposition, MOD-Verfahren) oder als Abscheidung einer chemischen Lösung (engl.: chemical solution deposition, CSD-Verfahren), wobei letzteres nach der Definition von Schwartz et al. als Überbegriff zu sehen ist. Nach dieser Definition zählen zu den CSD-Verfahren der Sol-Gel-Prozess, das Chelatverfahren und das MOD-Verfahren [Schw09]. Allerdings wird es, wie später zu sehen ist, in der Realität nicht möglich sein, eine Herstellungsmethode exakt einem Prozess zuzuordnen. In den meisten Fällen handelt es sich um prozessübergreifende Abläufe, die eine Kategorisierung unmöglich machen. Im Folgenden sollen die Einzelverfahren kurz erläutert werden.

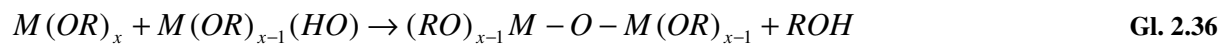
#### ***Sol-Gel-Prozess***

Als Ausgangsstoffe für den Sol-Gel-Prozess dienen in den meisten Fällen Metallalkoholate [Brad89]. Diese sind im Allgemeinen salzähnliche Verbindungen, bei deren Herstellung das Proton der Hydroxylgruppe eines Alkohols durch ein Metallion ersetzt wird [Keun90].

Metallalkoholate oder Metallalkoxide besitzen die allgemeine Formel  $M(O-R)_n$ . Hierbei bezeichnet M das Metallion mit der Wertigkeit n und R den Rest einer Alkylgruppe [Schw09]. Ziel des Sol-Gel-Verfahrens ist die Bildung von kurzkettigen Oligomeren in einer Lösung. Hierfür werden die Alkoholate in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst und zur Reaktion gebracht. In einer ersten Reaktion erfolgt eine Teilhydrolyse des Alkoholates durch Zugabe von Wasser unter Abspaltung von Alkohol (s. Gleichung 2.35) [Brin90].



Im Folgenden können die teilhydrolysierten Metallalkoholate untereinander oder mit nicht hydrolysierten Alkoholaten zu Ketten durch eine Polykondensationsreaktion polymerisieren. Die Polykondensation kann unter Freisetzung eines Alkohol- (Gleichung 2.36) oder Wassermoleküls (Gleichung 2.37) stattfinden [Brin90].



Beiden Reaktionen gemein ist die Bildung von sauerstoffbrückenbildenden Metallionen und somit eine weitergehende Polykondensation zur Bildung eines Sauerstoffionennetzwerkes [Mich09]. Die Ablaufgeschwindigkeit der beiden Teilreaktionen Hydrolyse und Polykondensation sowie die Reaktivität der Ausgangsstoffe ist von verschiedenen Faktoren abhängig. So haben unter anderem die Wahl des Alkoholates und somit die Kettenlänge des Alkoholrestes des Alkoxides, das verwendete Lösungsmittel, die Konzentration und die Menge des zugegebenen Wassers einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Reaktivität [Mich09], [Schw09].

### **Chelat-Verfahren**

Die Reaktivität von Metallalkoholaten kann durch das Einbringen von Chelatbildnern drastisch reduziert werden. Diese verhindern unkontrollierte Hydrolysereaktionen der Alkoholate mit Wasser und Wasserdampf [Schw09]. Zu diesen Reaktanten zählen Essigsäure, Acetylaceton oder Amine wie Diethanolamin [Goya04], [Sakk05], [Schw09]. Ziel der

Modifikation ist die Bildung neuer, veränderter Moleküle. Diese soll neben der Herabsetzung der Reaktivität gegenüber Wasser auch die Tendenz zur Polymerisation verringern [Schw09].

### ***Zersetzung von metallorganischen Verbindungen (Metal organic decomposition, MOD)***

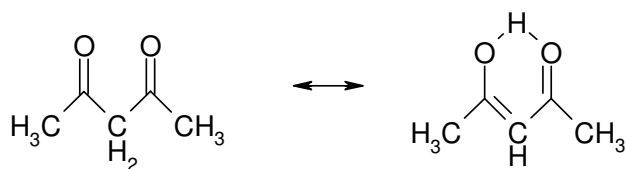
Mittels des MOD-Verfahrens ist es ebenso möglich, PZT-Schichten herzustellen [Wrig99], [Lin99]. Hierbei handelt es sich um die chemisch unkomplizierteste Möglichkeit, metallorganische Lösungen herzustellen. Hierbei werden meistens Karboxylate wie Ethylhexanoate oder Acetate in geeigneten Lösungsmitteln zur Lösung gebracht. Eine chemische Modifizierung der eingesetzten Materialien findet nicht statt [Schw09].

Im Folgenden werden zwei Methoden beschrieben, die im Rahmen der Arbeit zur Stabilisierung der genutzten Metallalkoxide verwendet wurden. Diese Methoden zählen zu den Chelat-Verfahren.

### ***Stabilisierung mit 2,4-Pentandion (Acetylaceton)***

Die Stabilisierung von Metallalkoholaten mit Acetylaceton ist eine vielgenutzte und gängige Methode. Es wird für die Stabilisierung sowohl von einzelnen Alkoholaten zur Herstellung einfacher Oxide als auch für Alkoholatgemische zur Herstellung von Verbindungen wie PZT genutzt [Leau89], [Meng00], [Wang00], [EsSo01a], [EsSo01b].

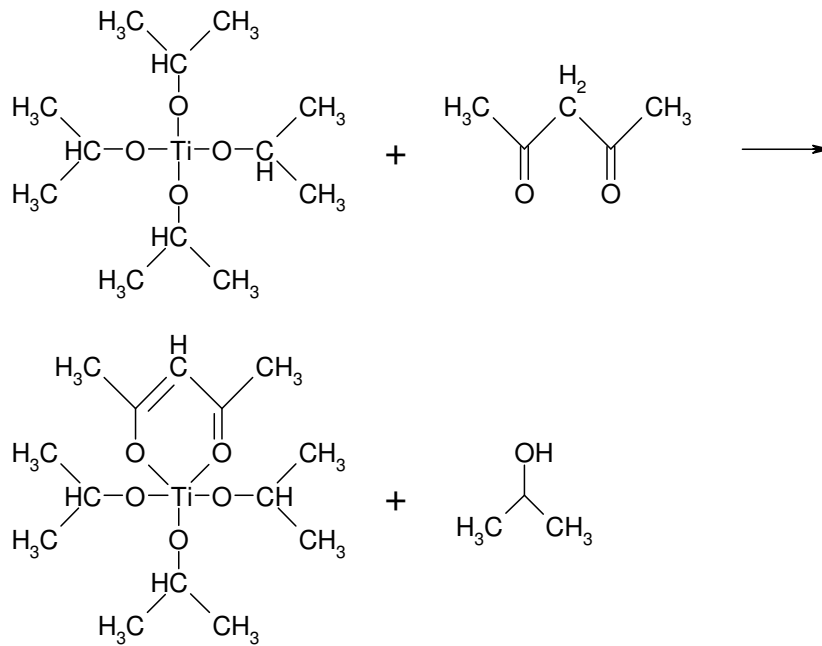
Acetylaceton zählt zu den Ketonen. Eine Besonderheit dieser Verbindungen ist die Keto-Enol-Tautomerie. Hierbei erfolgt eine Protonenwanderung bei gleichzeitiger Bindungsumlagerung (siehe Gleichung 2.38). Acetylaceton liegt bereits in flüssiger Form zu 72 % enolisiert vor [Römp95a].



Gl. 2.38

Nach Sedlar et al. und Hoebbel et al. reagiert die enolisierte Form des Acetylacetons mit Metallalkoholaten bei einem Verhältnis von 1:1 zu einem Monoacetylacetonat unter Abspaltung eines Alkohols [Sedl95], [Hoeb97]. Gleichung 2.39 zeigt die Reaktion am Beispiel des Titanisopropoxides mit Acetylaceton.





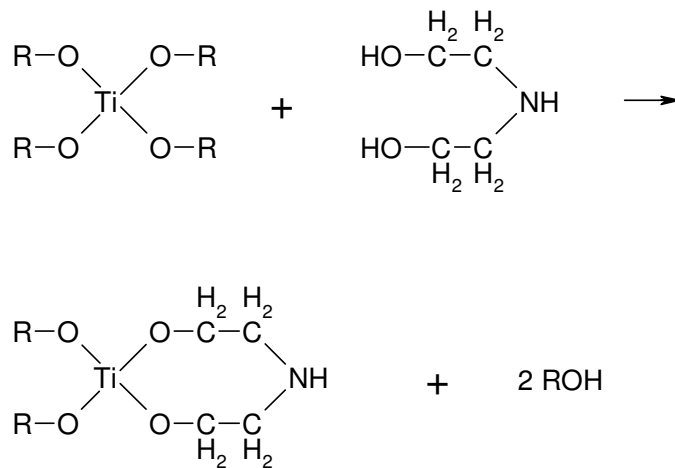
Gl. 2.39

Bei einem Molverhältnis von 1:2 (Titanisopropoxid : Acetylaceton) werden Diacetylacetonate gebildet. In diesem Fall wird die Reaktivität des Alkoholates, also die Tendenz zu hydrolysieren und zu polymerisieren, weiter herabgesetzt [Jung99].

### Stabilisierung mit Diethanolamin (DEA)

Auch die Chelatisierung von Metallalkoholaten mit DEA zur Herabsetzung ihrer Reaktivität zählt zu den üblichen Methoden. DEA wird benutzt bei der Herstellung von Precursorlösungen für einfache Oxide, wie  $\text{TiO}_2$ , aber auch für die Herstellung von perowskitischen Verbindungen wie PZT [Kato96], [Kim97], [Miya98], [Benf01].

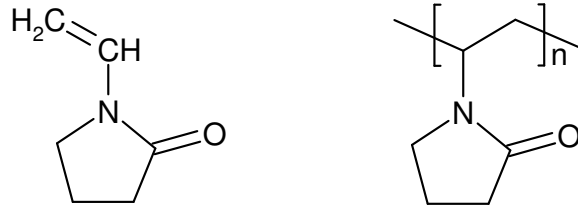
DEA zählt zu der Gruppe der sekundären Amine. Aufgrund der Fähigkeit, an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms Protonen anzulagern, zählt es zu den organischen Basen [Keun90]. Die stabilisierende Wirkung besteht in der Reaktion von DEA mit einem Metallalkoholat durch die Ausbildung eines weniger reaktiven Komplexes. Hierbei reagieren die Hydroxylgruppen mit dem Alkoholat unter Freisetzung von Alkohol (siehe Gleichung 2.40) [Sing04].


**Gl. 2.40**

### **Viskose Lösungen (Polyvinylpyrrolidon)**

Ein Nachteil der Schichtherstellung auf Basis von klassischen Precursorlösungen liegt in der Limitierung der Schichtdicke. Üblicherweise können pro Beschichtungsvorgang Schichtdicken im Bereich von 100 nm erreicht werden [Kozu00]. Schichten mit höheren Dicken herzustellen ist nur durch Wiederholung des Beschichtungsvorganges möglich. Eine Möglichkeit rissfreie Schichten im Bereich von einem Mikrometer herzustellen, bietet die polymerunterstützte Abscheidung von metallorganischen Precursorlösungen [Jia04]. Eine bewährte Methode ist hierbei der Zusatz von Polyvinylpyrrolidon (PVP) zu klassischen, teilweise leicht modifizierten Precursorlösungen. Durch den PVP-Zusatz erhöht sich die Viskosität der Lösung und Schichtdicken im Bereich zwischen ca. 500 nm und mehreren Mikrometern sind durch einmalige Beschichtungsvorgänge rissfrei herstellbar [Take01], [Kozu04], [Mats04], [Park04], [Shi08]. Neben unorientierten Schichten wird auch über in einem Beschichtungsvorgang erreichbare bis zu 350 nm dicke, stark vorzugsorientierte Schichten berichtet [Park05a].

Polyvinylpyrrolidone sind Polymere, die durch Polymerisation aus 1-Vinylpyrrolidon hergestellt werden. Sie weisen je nach Polymerisationsgrad unterschiedlich lange Ketten und somit unterschiedliche Molmassen auf. Übliche Molmassen für kommerziell, in Pulverform erhältliche Polymerisate liegen zwischen 2500 und 750000 g/mol. PVP ist nichtkristallin und weist einen Glasübergang zwischen 130 bis 175 °C auf [Römp95b]. Abb. 2.10 zeigt die Strukturformel des Monomers und des Polymers.



**Abb. 2.10:** Monomer des 1-Vinylpyrrolidon (links) und Polyvinylpyrrolidon (rechts), der polymerisierten Form.

PVP ist löslich in den gängigen in Precursorlösungen genutzten Lösungsmitteln. Hierbei können die  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen der PVP-Moleküle mit den  $\text{OH}$ -Gruppen der hydrolysierten metallorganischen Verbindungen interagieren [Kozu00].

Aus Precursorlösungen abgeschiedene Schichten bestehen aus einem metallorganischen Netzwerk mit eingelagerten Lösungsmittelresten. Nach der Abscheidung erfolgt die Pyrolyse der Schicht. Hierbei werden der Schicht Lösungsmittel entzogen und durch die nun sich räumlich näher befindlichen metallorganischen Verbindungen können diese untereinander weiter Kondensationsreaktionen durchführen. Diese und Zersetzungsreaktionen der Organik führen zu einer vermehrten Bildung von Leeräumen und zuletzt zu einem Kollaps dieser gebildeten Poren. Sind die abgeschiedenen Schichten zu dick, erfolgt diese Verdichtung unter der Bildung von Rissen [Kozu00].

Der Zusatz von langkettigen PVP-Molekülen verhindert die Kondensationsreaktionen während der Pyrolyse durch die angesprochene Interaktion der Carbonylgruppe mit der Hydroxylgruppe. Gleichzeitig erhält PVP, welches erst in einem Temperaturbereich zwischen  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzt wird, die Flexibilität der pyrolysierten Schicht [Kozu03].

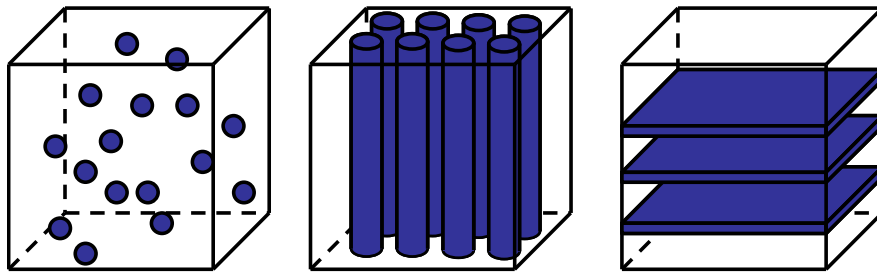
## 2.2.4 Magnetoelektrische Komposite

Die Existenz des magnetoelektrischen Effekts wurde bereits im Jahre 1894 von P. Curie postuliert [Curi94]. Mit der Veröffentlichung von van Suchtelen im Jahre 1972 [Such72] über eutektisch entmischte  $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Komposite begann ein über die letzten Jahrzehnte hinweg steigendes Interesse an magnetoelektrischen Materialien und Kompositen [Eere06], [Nan08], [Zhai08], [Srin10], [Ma11].

Das Schalten von magnetischen Zuständen durch elektrische Felder oder umgekehrt das Schalten von elektrischen Polarisationszuständen durch magnetische Felder macht die Hauptanwendungsgebiete von magnetoelektrischen Kompositen aus. Hierbei sollten die geschalteten Zustände remanent und das Umschaltverhalten schnell sein. Das Hauptanwendungsgebiet für ME-Komposite, welche als Lamine oder auch als dünne Schichtsysteme vorliegen können, liegt in der Detektion von schwachen magnetischen Feldern. Hierbei ist das Ziel, langfristig aufwendige SQUID-Systeme zu ersetzen [Scot12]. Neben der Detektion von Magnetfeldern können diese Komposite als Bandpassfilter angewendet werden. Mit diesen ist es möglich, eine spannungsbetriebene Phasenverschiebung zu erreichen [Scot12].

Der magnetoelektrische Effekt (ME) beschreibt das Auftreten einer Magnetisierung durch Anlegen eines elektrischen Feldes oder die Änderung der Polarisation eines Piezoelektrikums durch das Anlegen eines magnetischen Feldes [Spal05], [Nan08]. Ersterer wird hierbei als direkter ME-Effekt, der Zweite als inverser ME-Effekt bezeichnet. Magnetoelektrische Komposite bestehen aus einer magnetostriktiven und einer piezoelektrischen Phase. Im Falle des inversen magnetoelektrischen Effektes bewirkt ein magnetisches Feld  $H$  eine Dehnung der magnetostriktiven Phase. Diese Dehnung wird aufgrund der mechanischen Kopplung zwischen den beiden Phasen auf das Piezoelektrikum übertragen und bewirkt eine mechanische Spannung  $\sigma$ , die im Piezoelektrikum zu einer Änderung der Polarisation führt und makroskopisch in einer magnetoelektrischen Spannung  $U_{ME}$  resultiert.

Magnetoelektrische Komposite sind Materialverbunde und können in verschiedenen Konnektivitäten hergestellt werden. Bekannt sind 0-3-Komposite, 3-1-Komposite und 2-2-Komposite [Nan08]. Als Beispiele für 0-3-Komposite seien 0-3- $CuO$ -Polyvinylidenfluorid-Komposite [Bhad12] oder 0-3- $Co - BaTiO_3$ -Komposite [Park08] genannt.  $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$ -Komposite mit senkrechten  $CoFe_2O_4$ -Zylindern als magnetostriktive Phase [Bai10] oder ebenfalls durch Selbstorganisation entstandene  $CoFe_2O_4$ -PZT-Komposite [Ren09] zählen zu den 1-3-Kompositen. Eine Übersicht der verfügbaren Komposite zeigt Abb. 2.11.



**Abb. 2.11: Mögliche Konfiguration der magnetostruktiven Phase (blau) in einer piezoelektrischen Matrix. Von links: 0-3-Komposit, 1-3-Komposit und 2-2-Komposit (nach Nan2008).**

Hinsichtlich der Bauform können grundsätzlich zwei Arten von magnetoelektrischen Kompositen unterschieden werden. Zum Einen sind dies Komposite, die aus Volumenmaterialien aufgebaut sind und zum Anderen magnetoelektrische Dünnschichtkomposite. Im Falle der Komposite aus Volumenmaterialien fungieren Materialien wie PZT, BTO oder PMN-BT als piezoelektrische Phase. Als magnetostruktive Phase werden Ferrite oder metallische Materialien genutzt [Nan08]. Der große Vorteil bei der Verwendung von metallischen Materialien ist die Größe des magnetostruktiven Effekts. So werden die höchsten magnetoelektrischen Koeffizienten mit metallischen magnetostruktiven Materialien wie Metglas (FeCoSiB) oder Terfenol-D erreicht [Ma11]. Insbesondere Komposite mit der amorphen metallischen Verbindung FeCoSiB als magnetostruktiver Phase sind derzeit das Material der Wahl. So spiegeln beispielsweise Lamine bestehend aus einem piezoelektrischen PZT-Faser-Polymer-Komposit mit auf der Ober- und Unterseite aufgeklebten Metglasfolien (Metglas ist hierbei ein Handelsname für Folien der amorphen Verbindung FeCoSiB) hinsichtlich der Detektierbarkeit von sehr kleinen Magnetfeldern unter den Volumenkompositen den Stand der Technik wieder [Zhai08].

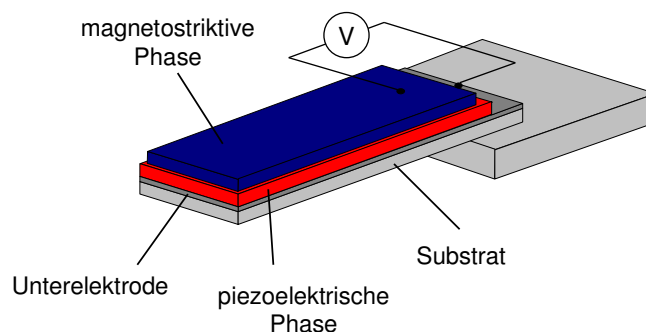
Die zweite Klasse von magnetoelektrischen Kompositen sind Dünnschichtkomposite. Sie weisen in der Regel als weitere Komponente ein Substrat auf. Die Herstellung solcher Sensoren erfolgt durch Methoden der Mikrosystemtechnik [Zhao09], [Mara12]. Als Substrat werden Siliziumwafer genutzt, auf welche die einzelnen Schichten mit geeigneten Verfahren wie Kathodenzerstäubung abgeschieden werden, und sind besonders dann von Interesse, wenn kleine Baugrößen oder Sensorarrays gefordert werden [Mara12]. Ein weiterer Vorteil ist in dem Verzicht auf Klebtechnik zu sehen, der üblichen Verbindungstechnik bei Kompositen aus Kompaktmaterialien. Hierdurch entfällt eine weitere Schicht an der Grenzfläche, die die magnetostruktive Dehnung zum Teil absorbieren und so zu Verlusten führen kann. Die übliche Anordnung bei Dünnschichtkompositen ist dabei die Abfolge Substrat, untere

Elektrode, piezoelektrische Schicht und magnetostriktive Schicht als obere Elektrode. Als Materialien können beispielsweise AlN- oder PZT-Schichten als Piezoelektrikum eingesetzt werden [Grev10a], [Zhao09]. Als magnetostriktive Phase kommen auch bei Dünnschichtkompositen Ferrite in Frage, allerdings zeigen auch hier Komposite, die metallische Materialien nutzen, die höchsten Effekte [Grev10a].

Ein weiterer entscheidender Punkt ist die Bauform des magnetoelektrischen Sensors, hier werden bei Dünnschichten in der Regel einseitig eingespannte Biegebalken eingesetzt. Abb. 2.12 zeigt einen solchen üblicherweise genutzten Aufbau. Ein ME-Komposit in Form eines Biegebalkens zeigt die höchsten magnetoelektrischen Spannungen und Empfindlichkeiten, wenn er in mechanischer Resonanz betrieben wird, [Bich03], [Grev10a]. Gemäß der Wahl der Frequenz des magnetischen AC-Feldes erfolgt die Anregung des Biegebalkens. Bei einer abhängig von den Abmessungen des Biegebalkens bestimmten Frequenz kann er in Resonanz betrieben werden. Die Resonanzfrequenz  $f_0$  eines rechteckigen Balkens ist gegeben durch [Clev93]:

$$f_0 = \frac{t}{4\pi \cdot l^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{0,24\rho}} \approx \frac{t}{2\pi \cdot l^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{Gl. 2.41}$$

Hier ist  $t$  die Dicke und  $l$  die Länge des Balkens.  $E$  ist das E-Modul und  $\rho$  die Dichte des Materials.



**Abb. 2.12:** Schematische Darstellung eines magnetoelektrischen Biegebalkens im Plattenkondensatordesign. Die gezeigten Dicken der Schichten bzw. des Substrates sind nicht maßstabsgerecht.

Der ME-Effekt beschreibt ein durch ein magnetisches Feld  $H$  generiertes elektrisches Feld  $E$ . Die Effektgröße wird hierbei durch den magnetoelektrischen Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  beschrieben [Nan08], [Jahn11]:

$$\alpha_{ME} = \frac{\partial E}{\partial H} = \frac{\partial E}{\partial \sigma} \times \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \times \frac{\partial \lambda}{\partial H} = \frac{d_{ij}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot k \cdot d_{kl}^m \quad \text{Gl. 2.42}$$

mit  $\alpha_{ME}$  als dem magnetoelektrischen Koeffizienten,  $\sigma$  der mechanischen Spannung,  $\lambda$  der Magnetostriktion,  $d_{ij}$  dem piezoelektrischen Koeffizienten,  $\epsilon_0$  der elektrischen Feldkonstante,  $\epsilon_r$  der Dielektrizitätskonstante der piezoelektrischen Phase,  $k$  dem Kopplungskoeffizient zwischen der magnetostriktiven und der piezoelektrischen Phase und  $d_{kl}^m$  dem piezomagnetischen Koeffizienten. Anhand dieses Zusammenhanges wird deutlich, dass es sich hierbei um eine Produkteigenschaft der eingesetzten Phasen handelt.

Wie bereits besprochen wurde können Mikrosysteme in Form eines Biegebalkens in verschiedenen Modi betrieben werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Für einen ME-Komposit im Plattenkondensatordesign, betrieben mit einem longitudinalen Magnetfeld und einer transversalen Polarisation, gilt der longitudinal-tranversal-Modus (L-T-Modus oder  $d_{31}$ -Modus) [Jahn11]:

$$\alpha_{ME,L-T} = \frac{d_{31}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}} \cdot k \cdot d_{33}^m \quad \text{Gl. 2.43}$$

mit  $\epsilon_{33}$  der Dielektrizitätskonstante. Anstatt des piezoelektrischen Ladungs- bzw. Dehnungskoeffizienten  $d_{ij}$  kann ebenso der piezoelektrische Ladungskoeffizient  $e_{ij}$  zur Erfassung der durch den Sensor generierten Spannung genutzt werden (Gl. 2.44) [Trol04]. Hierbei ändert sich die Phänomenologie des Kopplungskoeffizienten  $k$  zu  $k'$ , da ein Wechsel des Übertrags von einer mechanischen Spannung zu einer mechanischen Dehnung erfolgt. Es gilt:

$$\alpha_{ME,L-T} = \frac{e_{31}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}} \cdot k' \cdot d_{33}^m \quad \text{Gl. 2.44}$$

Genauso kann ein ME-Komposit im longitudinal-longitudinal-Modus (L-L-Modus oder  $d_{33}$ -Modus) betrieben werden. Hierbei erfolgt der Abgriff der Spannung bei einem longitudinalen Einwirken des Magnetfeldes ebenso in der longitudinalen Richtung. Lamine aus Metglasfolien und PZT-Faser-Polymer-Komposite gelten für diesen Betriebsmodus als Beispiel, da die an den PZT-Fasern generierten Ladungen mit interdigitalen Elektroden, die auf der Vorder- und Rückseite angebracht sind, abgegriffen werden [Zhai08]. Für einen im L-L-Modus betriebenen ME-Komposit gilt dann Gleichung 2.45 bzw. 2.46:

$$\alpha_{ME,L-L} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}} \cdot k \cdot d_{33}^m \quad \text{Gl. 2.45}$$

$$\alpha_{ME,L-L} = \frac{e_{33}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}} \cdot k' \cdot d_{33}^m \quad \text{Gl. 2.46}$$

Dies führt zu einer ME-Spannung  $U_{ME}$  bei einem Komposit im L-L-Modus und einer Schichtdicke  $t_{piezo}$  der piezoelektrischen Phase:

$$U_{ME} = \alpha_{ME,L-T} \cdot H_{ac} \cdot t_{piezo} \quad \text{Gl. 2.47}$$

Im Falle eines Komposites betrieben im L-L-Modus und einem Elektrodenabstand  $L$  ergibt sich die ME-Spannung  $U_{ME}$  aus:

$$U_{ME} = \alpha_{ME,L-L} \cdot H_{ac} \cdot L \quad \text{Gl. 2.48}$$

Für einen ME-Sensor ist allerdings eher die ME-Spannung  $U_{ME}$  bezogen auf das magnetische Wechselfeld  $H_{ac}$  interessant. Für den magnetoelektrischen Spannungskoeffizienten  $\alpha$  gilt:

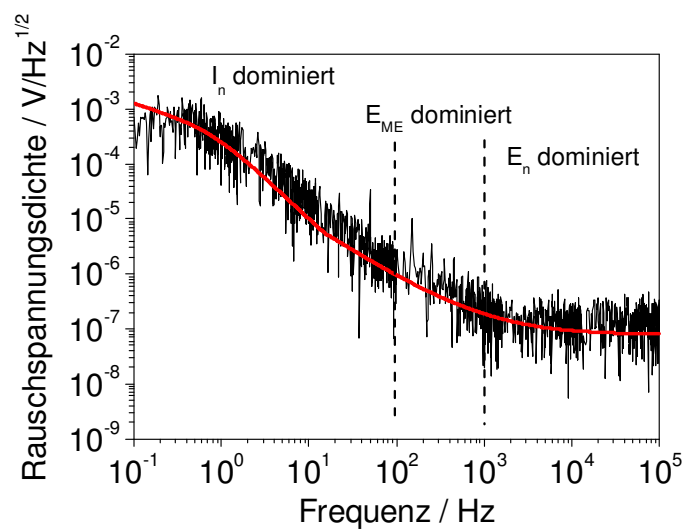
$$\alpha = \frac{\partial U}{\partial H} = \alpha_{ME,L-T} \cdot t_{piezo} \quad \text{Gl. 2.49}$$

bzw.:

$$\alpha = \alpha_{ME,L-L} \cdot L \quad \text{Gl. 2.50}$$



Für einen hochempfindlichen Sensor ist das Rauschen des Schichtkomposites ein entscheidender Faktor. Üblicherweise wird die generierte Spannung mittels eines Verstärkers erhöht, wobei ein Ladungsverstärker gegenüber einem Spannungsverstärker von Vorteil ist [Jahn11]. Am Ausgang des Verstärkers können dann die Signale ausgelesen werden. Hierbei besteht das gemessene Signal aus der magnetoelektrischen Spannung  $U_{ME}$  und einem Rauschanteil. Abb. 2.13 zeigt die typische Frequenzabhängigkeit der Rauschspannungsdichte eines auf einer PZT-Schicht als Piezoelektrikum und einer FeCoSiB-Schicht als magnetostriktivem Material basierenden ME-Komposites.



**Abb. 2.13:** Gemessene Rauschspannungsdichtekurve einer PZT-Schicht im Plattenkondensatordesign und FeCoSiB auf der Rückseite. Die rote Kurve zeigt die berechnete Rauschspannungsdichte.  $I_n$  bezeichnet den Bereich des Stromrauschens des Verstärkers,  $E_{ME}$  den Bereich des thermischen Rauschens des Piezoelektrikums und  $E_n$  den Bereich des Spannungsrauschens des Verstärkers. Der Komposit wurde im Rahmen der Arbeit erstellt.

Hierbei sind drei Bereiche ersichtlich, bei denen bestimmte Rauschbeiträge dominierend sind. In dem Frequenzbereich kleiner 100 Hz dominiert das sogenannte Stromrauschen  $I_n$  des Verstärkers. Zwischen 100 und 1000 Hz dominiert das thermische Rauschen, auch als Johnson-Nyquist-Rauschen bezeichnet, des piezoelektrischen Materials  $E_{ME}$ . Diesem Bereich schließt sich zu höheren Frequenzen ab 1000 Hz das Spannungsrauschen  $E_n$  des Verstärkers an. Wobei die gesetzten Grenzen 100 Hz und 1000 Hz keine festen Größen darstellen. Sie sind unter anderem von der Geometrie des Sensors abhängig. Die in der Arbeit betrachteten Sensorschichten besitzen eine Resonanzfrequenz im Bereich kleiner 1000 Hz, so dass das thermische Rauschen der piezoelektrischen Schicht dominiert.

Für die Rauschspannungsdichte  $E_{ME}$  des Johnson-Nyquist-Rauschens der piezoelektrischen Schicht gilt [Jahn11]:

$$E_{ME} = \sqrt{\frac{4 \cdot k_B \cdot T \cdot \tan \delta}{\omega \cdot C}} \quad \text{Gl. 2.51}$$

mit  $C$  der Kapazität der piezoelektrischen Schicht,  $\omega$  der Kreisfrequenz ( $\omega = 2\pi \cdot f$ ),  $\tan \delta$  dem Verlustwinkel und  $k_B$  der Boltzmannkonstante. Mit Kenntnis der Signalstärke eines ME-Komposites und des Rauschniveaus lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) bestimmen. Für das SNR gilt [Jahn11]:

$$SNR = \frac{U_{ME}}{E_{ME} \cdot \sqrt{\Delta f}} \quad \text{Gl. 2.52}$$

mit  $\Delta f$  als Rauschbandbreite des Systems. Hiermit gilt für den hier betrachteten Frequenzbereich mit dem dominierenden Johnson-Nyquist-Rauschen sowie Gl. 2.47:

$$SNR = \frac{d_{ij} \cdot k \cdot d_{33}^m \cdot \Delta H \cdot t_{piezo} \cdot \sqrt{C \cdot 2\pi \cdot f}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \sqrt{4 \cdot k_B \cdot T \cdot \Delta f \cdot \tan \delta}} = \frac{d_{ij} \cdot k \cdot d_{33}^m \cdot \Delta H \cdot \sqrt{t_{piezo} \cdot A \cdot 2\pi \cdot f}}{\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot 4 \cdot k_B \cdot T \cdot \Delta f \cdot \tan \delta}} \quad \text{Gl. 2.53}$$

bzw. bei Nutzung des piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{ij}$ :

$$SNR = \frac{e_{ij} \cdot k' \cdot d_{33}^m \cdot \Delta H \cdot t_{piezo} \cdot \sqrt{C \cdot 2\pi \cdot f}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \sqrt{4 \cdot k_B \cdot T \cdot \Delta f \cdot \tan \delta}} = \frac{e_{ij} \cdot k' \cdot d_{33}^m \cdot \Delta H \cdot \sqrt{t_{piezo} \cdot A \cdot 2\pi \cdot f}}{\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot 4 \cdot k_B \cdot T \cdot \Delta f \cdot \tan \delta}} \quad \text{Gl. 2.54}$$

Hierbei wird die Schichtdicke  $t_{Piezo}$  zu dem Elektrodenabstand  $L$  im Falle des L-L-Modus.

Für eine Sensoranwendung sollte das SNR natürlich maximiert werden. Anhand Gleichungen Gl. 2.53 und Gl. 2.54 sind die möglichen Rückschlüsse einer Maximierung leicht ersichtlich. So wird von dem piezoelektrischen Material ein hoher piezoelektrischer Koeffizient bei gleichzeitiger geringer Dielektrizitätskonstante und geringem Verlustwinkel gefordert. Des Weiteren sollte der Sensor so ausgelegt sein, dass er eine hohe Schichtdicke oder im Falle der ID-Elektroden einen großen Fingerabstand besitzt. Diese Forderung steht allerdings im

Gegensatz zu den notwendigen hohen Kapazitäten, welche umgekehrt proportional zu den Schichtdicken sind. Da das SNR aber proportional der Wurzel der Kapazität ist, führt letztendlich eine Erhöhung der Schichtdicke um beispielsweise den Faktor vier zu einer effektiven Erhöhung des SNR um den Faktor zwei bei Sensoren im Plattenkondensatordesign.



## 3 Experimentelle Durchführung

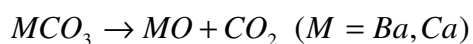
### 3.1 Herstellung der verwendeten Schichten und Komposite

#### 3.1.1 $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$ (BCZT)

##### *Targetherstellung*

Zur Herstellung von BCZT-Schichten mittels PLD benötigt man keramische Targets geeigneter Stöchiometrie und geeigneten Phasenbestandes. Diese Targets werden durch Sinterung aus keramischen Pulvern hergestellt. Geeignete Pulver sind durch eine Vielzahl von Verfahren in hervorragender Qualität herstellbar [Yu201]. Als Beispiel sei an dieser Stelle die metallorganische Pecchini-Methode genannt [Hsie12], [Bern07]. Ebenso üblich sind hydrothermale Verfahren zur Herstellung von BTO-Pulvern und BTO-basierenden Pulvern [Dura01] [Ecke96][Clar99].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die keramischen Targets über einen herkömmlichen, klassischen keramischen Prozess hergestellt. Hierfür werden in einem ersten Schritt die phasenreinen Pulver der jeweiligen Verbindung synthetisiert. Als Ausgangsstoffe für das gewünschte BCZT-Pulver dienen Bariumcarbonat, Kalziumcarbonat, Zirkondioxid und Titandioxid. Die Ausgangsstoffe werden entsprechend der gewünschten Stöchiometrie eingewogen und homogen gemischt. Sie werden hierfür für 10 h in einer Planetenkugelmühle (Netzsch) nass gemahlen. Als Trägermittel für die Nassmahlung dient das organische Lösungsmittel n-Hexan. Nach dem Homogenisieren, Abtrennen des Lösungsmittels und dem Trocknen des Pulvers wird das Pulvergemisch in einen Korundtiegel gegeben und bei 1350 °C für 5 h in einem Ofen (Nabertherm) kalziniert. Die Pulver werden mit einer Aufheizrate von ca. 7 K/min direkt auf 1350 °C aufgeheizt. Hierbei zersetzen sich die eingesetzten zweiwertigen Carbonate entsprechend Gleichung 3.1 zu den entsprechenden Oxiden unter Freisetzung von Kohlendioxid.

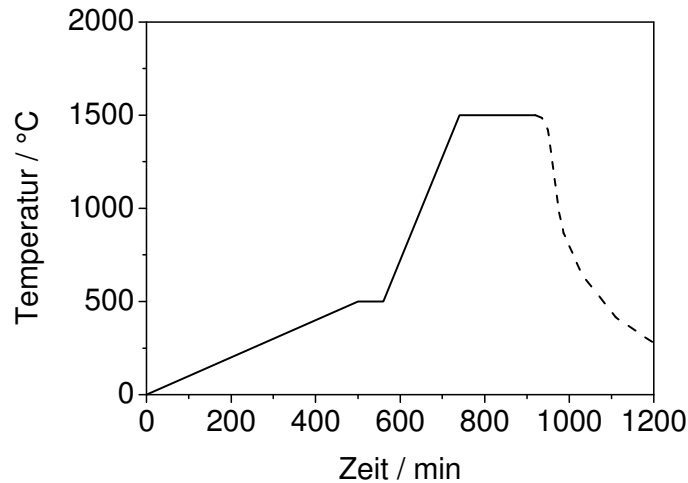


Gl. 3.1

In einem zweiten Reaktionsschritt reagieren die Oxide über Diffusionsprozesse nach Gleichung 3.2 zu der eigentlichen perowskitischen Verbindung  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ .



Nach dem Abkühlen werden die Pulver nochmals für 24 h wiederum in n-Hexan gemahlen. Nach dem Abtrennen und der Trocknung der Pulver wird vor dem Pressen dem Pulver ein Presshilfsmittel zugegeben. Das Hilfsmittel hat die Aufgabe, die Pressbarkeit des Pulvers und die Grünkörperfestigkeit zu erhöhen. Hierfür werden 3 Masse-% Polyvinylalkohol (Molekulargewicht von 49000 g/mol), bezogen auf das Gewicht des Pulvers, in Wasser gelöst und mit dem Pulver intensiv gemischt. Nach dem Trocknen wird das keramische Pulver in einem Mörser per Hand zerkleinert und mit einem 100 µm Sieb klassiert. Mit einem derartig synthetisierten und aufbereiteten Pulver können Grünkörper durch uniaxiales Pressen hergestellt werden. Hierfür werden ca. 10 g des Pulvers in eine Pressform mit einem Durchmesser von 25 mm gegeben und bei 90 kN für 60 s gepresst. Der entstandene Grünkörper wird auf ein Pulverbett aus kommerziellem  $\text{BaTiO}_3$  Pulver in einen Korundtiegel gelegt und ebenso mit dem Pulver bedeckt. Dies sorgt für eine homogene Temperaturverteilung des zu sinternden Gutes und verhindert so Verformungen der Tablette. Ein zweiter positiver Effekt ist, dass der zu sinternde Körper keinen Kontakt zu der Tiegelfwandung hat. Die Sinterung erfolgte bei einer Temperatur von 1500 °C für 3 h. Um eine langsame und vollständige Pyrolyse der organischen Komponenten zu gewährleisten, wurde bis 500 °C eine Aufheizrate von 1 K/min mit anschließender Haltezeit von 1 h verwendet. Die darauffolgende Aufheizrate bis zur Sintertemperatur kann deutlich höher gewählt werden und beträgt ca. 5,6 K/min. Die Abkühlung von der Höchsttemperatur bis Raumtemperatur ist ungesteuert und verläuft nach der Ofencharakteristik. Abb. 3.1 zeigt das verwendete Sinterprofil.



**Abb. 3.1:** Temperaturprofil für die Herstellung von gesinterten Volumenproben von xBCT-BZT

Nach dem Sintern sind die Proben aufgrund des Schrumpfens durch Verdichten ca. 20 mm im Durchmesser groß. Die beiden Oberflächen der Proben werden mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 1200 auf ca. 3 bis 4 mm Dicke plan geschliffen und sind danach direkt in der PLD als Target verwendbar. In Tabelle 3.1 sind die hergestellten und gesinterten keramischen Targets aufgeführt.

**Tabelle 3.1:** Hergestellte Targetmaterialien und ihre Zusammensetzung.

Nr.	Abk.	Nominelle Zusammensetzung
1	100BCT-0BZT	$\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$
2	80BCT-20BZT	$(\text{Ba}_{0,76}\text{Ca}_{0,24})(\text{Ti}_{0,96}\text{Zr}_{0,04})\text{O}_3$
3	60BCT-40BZT	$(\text{Ba}_{0,82}\text{Ca}_{0,18})(\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08})\text{O}_3$
4	55BCT-45BZT	$(\text{Ba}_{0,835}\text{Ca}_{0,165})(\text{Ti}_{0,91}\text{Zr}_{0,09})\text{O}_3$
5	50BCT-50BZT	$(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$
6	45BCT-55BZT	$(\text{Ba}_{0,865}\text{Ca}_{0,135})(\text{Ti}_{0,89}\text{Zr}_{0,11})\text{O}_3$
7	40BCT-60BZT	$(\text{Ba}_{0,88}\text{Ca}_{0,12})(\text{Ti}_{0,88}\text{Zr}_{0,12})\text{O}_3$
8	20BCT-80BZT	$(\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06})(\text{Ti}_{0,84}\text{Zr}_{0,16})\text{O}_3$
9	0BCT-100BZT	$\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$

Weiterhin wurden kleinere und dünnere tablettenförmige Proben mit der Zusammensetzung 50BCT-50BZT für die piezo- und dielektrische Charakterisierung hergestellt. Sie sind dünner als 1 mm und besitzen einen Durchmesser von ca. 7,5 mm. Diese Proben wurden mit SiC-

Schleifpapier bis zu einer Körnung von 4000 plan geschliffen und danach mit einer 3 µm Diamantpaste poliert. Durch Sputtern von Gold auf der Unter- und Oberseite wurden die für die di- und piezoelektrische Charakterisierung notwendigen elektrischen Kontakte hergestellt. Aufgrund der zylindrischen Form der gesinterten Volumenproben lässt sich anhand der Abmessungen das Volumen  $V$  und durch Wägen das Gewicht  $m$  ermitteln. Nach der folgenden Beziehung ist die Dichte  $\rho$  der gesinterten Körper bestimmbar:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Gl. 3.3}$$

#### **Schichtherstellung**

Die Herstellung der BCZT-Schichten erfolgt mittels gepulster Laserabscheidung (Surface PLD Kammer mit einem KrF-Excimerlaser COMPex Pro 201). Die Wellenlänge des Lasers beträgt 248 nm. Die Schichten wurden auf platiniierten Wafern abgeschieden. Hierbei handelte es sich um (111)-orientierte Pt-Schichten auf Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100). Die Pt-Schichten dieser Substrate wurden zum Einen durch Verdampfen hergestellt (bereitgestellt von Institut für Siliziumforschung Itzehoe, ISIT) und zum Anderen durch Sputterdeposition (vergleiche Abschnitt 3.1.3). Im Rahmen der Arbeit wurde der Einfluss der Abscheideparameter, wie Abscheidetemperatur, Abstand Substrat-Target oder der Einfluss des Kammerdrucks, insbesondere hinsichtlich der piezoelektrischen Eigenschaften der Schichten, untersucht. Des Weiteren wurde der Einfluss der Zusammensetzung der xBCT-BZT-Schichten diskutiert.

#### **3.1.2 Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub> (PZT)**

Die Herstellung der PZT-Schichten erfolgt durch Abscheidung aus einer chemischen Lösung. Die Lösungen enthalten entsprechend der Stöchiometrie von PZT die hierfür nötigen Ionen in Form von organischen Vorverbindungen (Precursor). Als Ausgangsmaterial dient Bleiacetat-Trihydrat ( $C_4H_6O_4Pb \cdot 3H_2O$ , Fluka), Zircon-n-Propoxid ( $C_{12}H_{28}O_4Zr$ , Sigma Aldrich) und als Titanquelle Titanisopropoxid ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ , Sigma Aldrich) oder Titanbutoxid ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ , Sigma Aldrich). Weiterhin dienen Acetylaceton ( $C_5H_8O_2$ , Fluka) und Diethanolamin ( $C_4H_{11}NO_2$ , Aldrich) als Chelatbildner und somit als Stabilisatoren der Precursurlösungen. Als Lösungsmittel dient 2-Methoxyethanol ( $C_3H_8O_2$ , Roth).



#### ***Polyvinylpyrrolidon-enthaltende PZT-Precursorlösungen (Precursorlösung 1)***

Um PZT-Schichten herzustellen, die durch einen einfachen Beschichtungsschritt bereits nahezu 1 µm dick sind, wurden PVP-beinhaltende PZT-Lösungen hergestellt. Ein bereits durch Es-Souni et al. beschriebenes Verfahren zur Herstellung einer Precursorlösung wurde hierzu modifiziert und den Anforderungen angepasst [EsSo03]. In einem ersten Schritt wurden Diethanolamin als Stabilisator und Zr-n-Propoxid und Ti-Isopropoxid als Ausgangsstoffe für PZT im Verhältnis DEA:Zr-n-Propoxid:Ti-Isopropoxid = 1 mol : 0,52 mol : 0,48 mol gemischt und 60 min lang gerührt. In einem weiteren Becherglas wurde 1,2 mol Bleiacetat-Trihydrat in 3,33 mol Essigsäure gelöst. Es wird mit einem Überschuss von 20 % Blei gearbeitet. Nach ca. 1 h kann die Bleiacetatlösung tropfenweise den stabilisierten Metallalkoholaten zugegeben werden. Es entsteht eine 1,46 mol/l konzentrierte und über Monate stabile Stammlösung. Für die Herstellung von Schichten wurde die Stammlösung im Volumenverhältnis von 1:1 mit 2-Methoxyethanol gemischt. Nach zehnminütigem Rühren und Homogenisieren erfolgt die Zugabe von Polyvinylpyrrolidon. Es wurde hierbei ein Produkt von Roth mit einer Molmasse von 70000 g/mol verwendet. Die Konzentration von PVP beträgt in der Lösung 2,5 Masse-%. Nach 6 h ist das PVP vollständig gelöst. Das Ergebnis ist eine klare, farblose und viskose Lösung. Vor der Verwendung zur Herstellung von Schichten muss die Lösung noch durch einen Spritzenfilter (0,2 µm) filtriert werden.

#### ***Klassische PZT-Precursorlösung (Precursorlösung 2)***

Die Konzentration der Lösung soll am Ende 0,4 mol/l betragen. Auch hier erfolgt in einem ersten Schritt die Entwässerung des Bleiacetat-Trihydrats. Hierfür wird das Bleiacetat in 2-Methoxyethanol gelöst und auf 110 °C in einem offenen Rundkolben erwärmt. Es wird mit einem Überschuss von 10 % Blei gearbeitet. Als ausreichendes Mengenverhältnis von 2-Methoxyethanol zu Bleiacetat-Trihydrat kann ein Verhältnis von 1:2 angesehen werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erfolgt wiederum das Lösen des Restes in 2-Methoxyethanol. Hierbei sollte die doppelte Menge wie im ersten Schritt verwendet werden. Die Lösung verbleibt bei 110 °C für 30 min unter Rückfluss. Letzteres bedeutet, dass durch einen auf den Rundkolben aufgesetzten Rückflusskühler die Menge des eingesetzten Lösungsmittels durch Kondensation an den Kühlflächen sich nicht reduzieren kann und so die Menge des Lösungsmittels konstant bleibt. Nach der 30-minütigen Wärmebehandlung wird die Lösung abgekühlt und Zr-n-Propoxid und Ti-Butoxid im Verhältnis von 0,52 mol : 0,48 mol werden der Bleisalzlösung zugegeben. Das Gemisch wird wiederum für 60 min bei 110 °C unter Rückfluss erwärmt. Danach wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und

Acetylaceton zugegeben. Bezogen auf 1 mol Metallalkoholat wird 1 mol Acetylaceton zugegeben. Die entstehende gelbliche Lösung wird nach dem Abkühlen entsprechend der angestrebten Konzentration von 0,4 mol/l mit 2-Methoxyethanol verdünnt und danach mittels eines Spritzenfilters filtriert.

#### ***Polyvinylpyrrolidon-enthaltende PZT-Precursorlösungen (Precursorlösung 3)***

Die Konzentration der Lösung soll am Ende 0,6 mol/l betragen. In einem ersten Schritt erfolgt die Entwässerung des Bleiacetat-Trihydrats. Hierfür wird das Bleiacetat in 2-Methoxyethanol gelöst und auf 110 °C in einem offenen Rundkolben erwärmt. Es wird mit einem Überschuss von 10 % Blei gearbeitet. Als ausreichendes Mengenverhältnis von 2-Methoxyethanol zu Bleiacetat-Trihydrat kann ein Verhältnis von 1:2 angesehen werden. Nach dem völligen Abdampfen des Lösungsmittels wird die verbleibende Trockenmasse an entwässertem Bleiacetat wieder in 2-Methoxyethanol gelöst. Hierbei sollte die doppelte Menge wie im ersten Schritt verwendet werden. Nach der 30-minütigen Wärmebehandlung wird die Lösung abgekühlt und Zr-n-Propoxid und Ti-Butoxid im Verhältnis von 0,52 mol: 0,48 mol werden der Bleisalzlösung zugegeben. Das Gemisch wird wiederum für 60 min bei 110 °C unter Rückfluss erwärmt. Danach wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und Acetylaceton zugegeben. Bezogen auf 1 mol Metallalkoholat wird 1 mol Acetylaceton zugegeben. Daraufhin erfolgt die Zugabe von PVP. Auch hier wird mit einer Konzentration von 2,5 Masse-% gearbeitet. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Ansatz wird die Lösung auf 80 °C für 30 Minuten erwärmt. Das Erwärmen beschleunigt das Lösen von PVP. Die entstehende klare, bedingt durch die Zugabe von Acetylaceton gelbe Lösung wird nach dem Abkühlen entsprechend der angestrebten Konzentration von 0,6 mol/l mit 2-Methoxyethanol verdünnt und danach mittels eines Spritzenfilters filtriert.

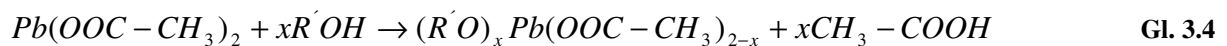
#### ***Precursorlösung für die Herstellung von ZrO<sub>2</sub>-Schichten***

Die Herstellung der Lösung erfolgt entsprechend einer Vorgabe von Zhang et al. [Zhan03]. Hierbei wird Zr-Butoxid entsprechend der gewünschten Konzentration von 0,45 mol/l mit 2-Methoxyethanol im Masseverhältnisverhältnis von 1:3 gemischt und bei 110 °C unter Rückfluss für 60 Minuten erwärmt. Nach dem Abkühlen erfolgt die Zugabe von 10 Volumen-% Acetylaceton, bezogen auf das Endvolumen der Lösung, zwecks Stabilisierung. Entsprechend der angestrebten Konzentration von 0,45 mol/l wird die Lösung mit 2-Methoxyethanol verdünnt und danach mittels eines Spritzenfilters filtriert.

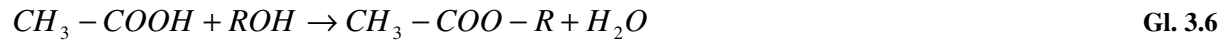
#### **Im Rahmen der Arbeit zu diskutierende Mechanismen und Vorgänge**

Im Folgenden sollen Vorgänge näher betrachtet werden, die für die in der vorliegenden Arbeit genutzten Precursorlösungen für die Herstellung von PZT-Schichten relevant sind. Anhand der beschriebenen Vorgehensweise zur Herstellung der PZT-Precursorlösungen sollten folgende Mechanismen näher betrachtet werden. Zum Einen werden die genutzten Metallalkoholate mit Diethanolamin (DEA) oder mit Acetylaceton stabilisiert, um die Reaktivität der Alkoholate herabzusetzen oder um weitere Hydrolysereaktionen bereits hydrolysierter Alkoholate zu verhindern. Zum Anderen werden Austauschreaktionen des genutzten Lösungsmittels 2-Methoxyethanol mit den Essigsäureresten des Bleiacetates und den Alkoholresten der Alkoholate zu diskutieren sein. In Folge dessen werden Reaktionen der hierbei gebildeten Essigsäure und von Alkoholen zu Estern unter der Bildung von zusätzlichem Wasser zu erörtern sein. Dieses gebildete Wasser kann somit auch zu den Hydrolysereaktionen beitragen, wobei diese Wasserzugabe sehr langsam und kontrolliert vonstatten geht. Eine weitere Möglichkeit der Wasserzugabe stammt von dem eingesetzten Bleiacetat, welches Kristallwasser enthält ( $Pb(ac)_2 \cdot 3H_2O$ , deshalb exakt: Bleiacetat-Trihydrat). Das Kristallwasser wird während des Lösens freigesetzt und steht somit ebenfalls für Hydrolysereaktionen zur Verfügung.

Aus diesem Grund wird es deshalb bei dem vorgestellten Herstellungsverfahren für die Precursorlösung 1 durch die Zugabe der Bleiacetat-Trihydrat-Lösung zu Hydrolysereaktionen der mit DEA chelatisierten Metallalkoholate kommen (Gleichung 2.35) und diese werden im Folgenden auch polymerisieren (Gleichung 2.36 und 2.37). Im Falle der Precursorlösung 2 erfolgt in einem ersten Schritt die Entwässerung des Bleiacetat-Trihydrats und eine anschließende Wiederauflösung des Acetats in 2-Methoxyethanol. Hierbei wird ein Austausch der Essigsäurereste des Bleiacetates mit 2-Methoxyethanol stattfinden (Gleichung 3.4).



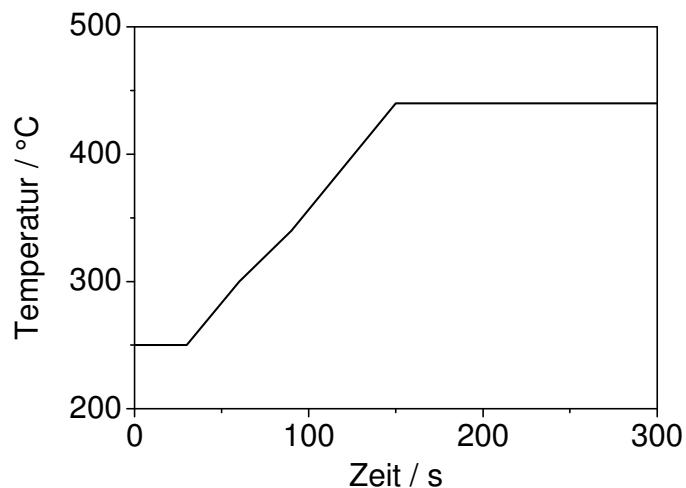
Nach Zugabe der Alkoholate werden auch hier Austauschreaktionen von 2-Methoxyethanol mit den Alkoholresten ablaufen (Gleichung 3.5), infolge derer diese Alkohole mit der gebildeten Essigsäure unter Abgabe von Wasser verestern (Gleichung 3.6). Dieses Wasser steht Hydrolysereaktionen zur Verfügung.



Anhand der soeben besprochenen Beispiele wird deutlich, dass sehr oft prozessübergreifende Vorgänge zu beobachten sind. In den hier gezeigten Fällen laufen Vorgänge des Sol-Gel-Prozesses und des Chelatverfahrens beispielsweise parallel ab.

#### **Schichtherstellung**

Die Herstellung der Schichten erfolgt durch einen zweistufigen Schleuderbeschichtungsprozess (engl.: Spin Coating). Hierfür werden in einem ersten Schritt die Lösungen auf das bereits rotierende Substrat aufgegeben, so dass sie sich durch die gleichmäßige Drehbewegung homogen auf dem Substrat verteilen. Danach erfolgt eine Beschleunigung der Rotationsgeschwindigkeit auf die angestrebte Endgeschwindigkeit. Dieser zweite Schritt dient dem Abschleudern der überschüssigen Precursorlösung. Parallel erfolgt eine Trocknung der Schicht. Nach der Beschichtung werden die Schichten auf einer Heizplatte platziert. Hier erfolgt bei relativ moderaten Temperaturen die Pyrolyse der Schicht. Bei den Lösungen 1 und 3 erfolgt die Nutzung eines Temperaturprofils (siehe Abb. 3.2), wohingegen Schichten aus Lösung 2 und der  $ZrO_2$ -Precursorlösung bei einer konstanten Temperatur pyrolysiert werden.



**Abb. 3.2:** Temperaturprofil des Pyrolyseschrittes für Precursorlösung 1 und 3. Im Bereich des Aufheizens beträgt die Aufheizgeschwindigkeit ca. 1,6 K/s.

Aus den organischen Verbindungen der Precursor entstehen durch Oxidation amorphe oxidische Verbindungen. Danach kann das Abscheiden einer weiteren Schicht durch Rotationsbeschichten erfolgen. Im Falle der Precursorlösung 2 werden vier Schichten nacheinander aufgetragen und jeweils pyrolysiert, bevor eine Wärmebehandlung zwecks Kristallisation bei deutlich höheren Temperaturen erfolgt. Danach kann wieder mit einer Beschichtungssequenz begonnen werden (siehe Abb. 3.3). Sowohl bei den PVP-enthaltenden Precursorlösungen als auch bei den  $\text{ZrO}_2$ -Schichten erfolgt nach der Pyrolyse ein Kristallisationsschritt, so dass jede einzelne Schicht kristallisiert wird (s siehe Abb. 3.3). Auch bei einer solchen Vorgehensweise kann ein zweiter Beschichtungsvorgang erfolgen.

In Tabelle 3.2 sind die entsprechenden Schichtherstellungsbedingungen für die einzelnen Precursorlösungen nochmals zusammengefasst aufgeführt.

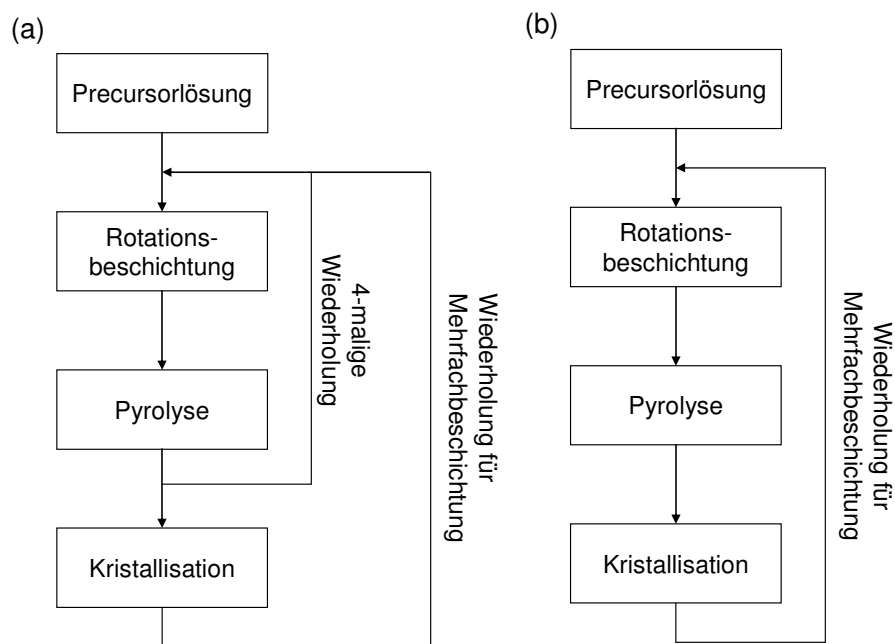


Abb. 3.3: Flussdiagramm zur Herstellung der Schichten, (a) PZT-Precursorlösung 2 und (b) PZT-Precursorlösung 1, 3 und  $\text{ZrO}_2$ -Precursorlösung.

**Tabelle 3.2: Herstellungsbedingungen der PZT- und  $\text{ZrO}_2$ -Schichten der verschiedenen Precursorklösungen**

	Segment 1 <sup>1</sup>	Segment 2 <sup>1</sup>	Pyrolyse <sup>2</sup>	Kristallisation <sup>3</sup>
PZT-Precursorklösung 1	800/8	1500/40	Profil Abb. 3.2	800 °C 5/20min
PZT-Precursorklösung 2	800/8	3000/20	250 °C / 30 s	700 °C 5/20min
PZT-Precursorklösung 3	800/8	1500/40	Profil Abb. 3.2	700 °C 5/20min
$\text{ZrO}_2$ -Precursorklösung	800/8	5000/20	250 °C / 30 s	700 °C 5/60min

<sup>1</sup> Parameter der Rotationsbeschichtung im ersten und zweiten Segment, <sup>2</sup> Temperatur und Dauer der Pyrolyse, <sup>3</sup> Kristallisationstemperatur und –zeit, erster Zeitwert ist die Dauer der Kristallisation bei Zwischenschritten bei Mehrfachbeschichtungen, zweiter Wert Dauer des finalen Kristallisationsschrittes.

#### 3.1.3 Metallische Schichten durch Kathodenzerstäubung

Die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommenden metallischen Schichten werden durch Kathodenzerstäubung hergestellt. Zu diesen zählen die als Grund- und Oberelektrodenmaterialien verwendeten Pt- und Au- Schichten sowie die magnetostriktive amorphe Verbindung FeCoSiB. Das Verfahren der Kathodenzerstäubung, auch als Sputterdeposition bezeichnet (sputtern: engl. für zerstäuben), zählt zu den physikalischen Methoden der Abscheidung aus der Gasphase. In einer evakuierbaren Kammer befindet sich das als Kathode geschaltete abzuscheidende Material, auch als Target bezeichnet. Parallel dazu angeordnet befindet sich das als Anode geschaltete zu beschichtende Substratmaterial. In Anwesenheit eines Prozessgases, hier Ar, wird zwischen den beiden Elektroden ein Plasma mittels Hochspannung gezündet. Die ionisierten Bestandteile des Prozessgases werden in Richtung des Targets beschleunigt und können dort aufgrund ihrer kinetischen Energie durch Impulsübertragung Teilchen aus dem Material abtragen. Ist die kinetische Energie der Teilchen groß genug, werden sie in Richtung des Substrates bewegt, können dort adsorbiert werden und eine Schicht bilden. Um die Effektivität des Plasmas zu erhöhen, werden hinter dem Target Permanentmagnete angeordnet. Sie zwingen die Elektronen des Plasmas im Zusammenspiel mit dem elektrischen Feld auf eine Zykloidenbahn. Dies führt effektiv zu einer Wegverlängerung und somit zu einer höheren Wechselwirkungsdichte des Plasmas mit dem Target. Die beschriebene Vorgehensweise wird als DC-Magnetronsputtern bezeichnet

(DC steht hierbei für Gleichspannung). Neben dieser Methode existiert noch das HF-Sputtern. In diesem Fall wird anstatt eines elektrischen Gleichfeldes ein hochfrequentes (HF bedeutet Hochfrequenz) elektrisches Wechselfeld zwischen Target und Substrat angelegt. In diesem hochfrequenten Wechselfeld werden die Elektronen aufgrund ihres geringeren Gewichtes stärker oszillieren als die Ionen des Prozessgases. Das führt zu einem energetischeren Plasma. Durch ein zusätzliches überlagertes elektrisches Gleichfeld können die abzuscheidenden Teilchen des Targetmaterials zu dem Substrat geführt werden. Aufgrund dieser Vorgehensweise können so auch Materialien mit befriedigenden Abscheidungsraten hergestellt werden, bei denen das DC-Magnetronsputtern an seine Grenzen gerät. Als Beispiel sollen hier magnetische oder isolierende Materialien genannt sein. Einen tieferen Einblick in die Materie der Kathodenzerstäubung bietet das Buch „Materials science of thin films“ von M. Ohring [Ohri01]. In Tabelle 3.3 sind die Herstellungsparameter der im Rahmen der Arbeit genutzten Schichten aufgeführt.

**Tabelle 3.3: Sputterparameter zur Herstellung der metallischen Schichten.**

Material	Leistung [W]	Druck [mbar]	Ar-Fluss [sccm]
Cr	200 DC	$4 \cdot 10^{-3}$	25
Au	200 DC	$6 \cdot 10^{-3}$	25
Ti	80 DC	$4 \cdot 10^{-3}$	25
Pt	20 DC	$8 \cdot 10^{-3}$	25
Ta	200 HF	$4 \cdot 10^{-3}$	30
FeCoSiB	200 HF	$6 \cdot 10^{-3}$	40

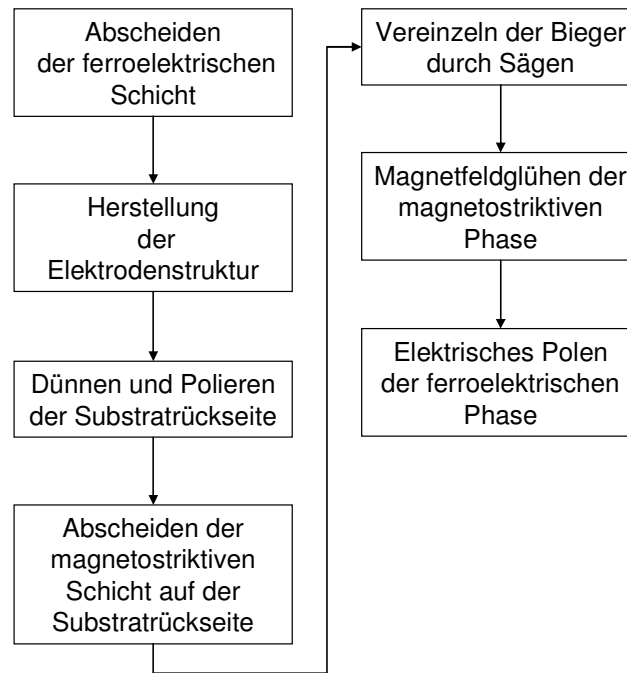
#### 3.1.4 Herstellung der magnetoelektrischen Komposite

Die Herstellung der ME-Komposite in Form von 2-2-Kompositen erfolgt nach der Abscheidung der ferroelektrischen Schichten BCZT oder PZT. Ferroelektrische Schichten, die auf einer elektrisch leitenden Schicht, sprich Platin auf Silizium, abgeschieden wurden, werden zu ME-Kompositen im Plattenkondensatordesign weiterverarbeitet. Dies betrifft die BCZT-Schichten und einen Teil der PZT-Schichten. Für Komposite mit ID-Elektroden erfolgt die Abscheidung der PZT-Schicht auf einer nichtleitenden oxidischen Schicht, die vorher auf dem Siliziumwafer abgeschieden worden ist. Nach dem Abscheiden der ferroelektrischen

Schicht erfolgt die Herstellung der ID-Elektroden wie auch der rechteckig geformten Elektroden für Plattenkondensatoren mittels Photolithographie. Hierfür wird als erstes der Photolack AZ 6214E, ein sogenannter Umkehrlack, mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2000 U/min auf den ferroelektrischen Schichten durch Rotationsbeschichten aufgebracht. Hierauf erfolgt eine Trocknung des Lacks für 50 s bei 110 °C auf einer Heizplatte. Die Belichtung des Lackes mittels einer Quarzglasmaske erfolgt in einem Mask Aligner (Süss Microtec MA-6/BA-6). Nach dem Belichten erfolgt eine weitere Wärmehandlung bei 120 °C für 2 min. Danach wird die Lackschicht, da es sich bei dem verwendeten Lack um einen Umkehrlack handelt, für 13 s flutbelichtet. Entwickelt wird der Lack in dem Entwickler 716 MIF für 50 s. Danach wird die Schicht in Wasser gespült, getrocknet und letztmalig für 50 s auf der Heizplatte bei 120 °C behandelt. Auf diese strukturierten Lackschichten kann nun durch Kathodenzerstäubung eine Cr/Au-Schicht oder alternativ eine Ti/Pt-Schicht abgeschieden werden. In beiden Fällen wird eine Schichtdicke des Elektrodenmaterials von mehr als 100 nm angestrebt. In einem weiteren Schritt, dem sogenannten Lift-Off-Verfahren, werden die als Opferschicht dienende Lackschicht sowie die auf dem Lack befindliche Metallschicht mittels Aceton entfernt. Auf der ferroelektrischen Schicht verbleibt eine strukturierte Elektrode.

Nach dem Erstellen der Elektroden erfolgt die Abscheidung der magnetostriktiven FeCoSiB-Schicht. Aus den in Kapitel 4.1 angegebenen Gründen erfolgt die Abscheidung der FeCoSiB-Schicht, falls nicht anders angegeben, auf der Rückseite der Substrate. Werden 300 µm dicke, einseitig polierte und thermisch oxidierte Siliziumsubstrate verwendet, muss vor der Abscheidung die Rückseite mechanisch geschliffen und poliert werden. Hierfür wird die Oberfläche der Rückseite zuerst mittels Schleifpapier (Körnung 1000, 2500 und 4000, Struers) plan geschliffen. Danach erfolgt das Polieren mit einer Diamantsuspension (3 µm und 1 µm Körnung, Struers). Nach diesem Vorgang erscheint die Oberfläche spiegelnd und blank. Die Dicke des Wafers verringert sich hierbei von 300 µm auf ca. 280 µm. Vor dem Abscheiden der FeCoSiB-Schicht erfolgt eine Reinigung der Rückseite in einem Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol. Im Falle der Schichten, die durch gepulste Laserabscheidung hergestellt wurden, erfolgte eine Dünnung der Substrate auf eine Restdicke von ca. 180 µm.





**Abb. 3.4:** Flussdiagramm zur Herstellung der magnetoelektrischen Komposite.

Auf den gereinigten Oberflächen wird nun durch Kathodenzerstäubung die bis zu 4 µm dicke FeCoSiB-Schicht abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt in mehreren Zyklen. Ein Zyklus besteht aus einem 10-minütigen Abscheidungsschritt und aus einem 5-minütigen Abkühlungsschritt. Durch dieses Vorgehen sollen der Wärmeeintrag in das FeCoSiB-Target sowie in die Schicht so gering wie möglich gehalten werden. Als Haftvermittler zwischen Si-Substrat und FeCoSiB-Schicht sowie als Abschluss auf der FeCoSiB-Schicht zum Oxidationsschutz dienen eine ca. 5 nm dicke Tantalschicht. Die Abscheideparameter für die FeCoSiB-Schicht und die Ta-Schicht sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Zur Einprägung der Anisotropie senkrecht zu den späteren magnetoelektrischen Biegern erfolgt nach der Herstellung der FeCoSiB-Schicht eine Temperung der Schichten in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes. Das Magnetfeldglühen findet in einer evakuierbaren und beheizbaren Kammer bei einer Temperatur von 250 °C, einem Kammerdruck von kleiner  $9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  und einem Magnetfeld von 2000 G für 30 Minuten statt. Auch während der Abkühlung ist das Magnetfeld präsent. Die Kammer befindet sich hierbei zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten.

Nach dem Magnetfeldglühen werden die Substrate mit den Schichten in einzelne Bieger mittels einer Wafersäge (Disco DAD 3350) vereinzelt. Die Abmessungen der einzelnen Bieger betragen im Falle der PLD-Schichten 10 mm x 1 mm und im Falle der CSD-

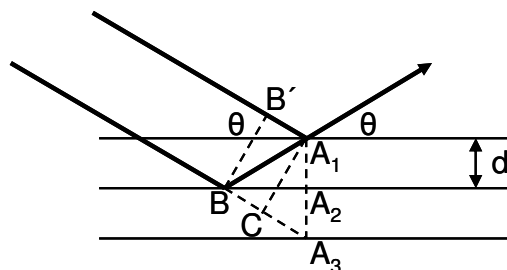
prozessierten PZT-Schichten 25 mm x 2,3 mm. Bevor die magnetoelektrischen Bieger vermessen werden können, müssen die ferroelektrischen Schichten elektrisch gepolt werden. Die PZT-Schichten werden bei einer Temperatur von 140 °C und einem elektrischen Feld von 10 V/μm für 15 Minuten und die BCZT-Schichten bei einer Temperatur von 70 °C und einem elektrischen Feld von 10 V/μm ebenfalls für 15 Minuten elektrisch gepolt. Auch hier ist während des Abkühlvorganges das elektrische Feld präsent. Die Herstellung der magnetoelektrischen Komposite zeigt zusammengefasst Abb. 3.4.

## **3.2 Charakterisierung der Schichten und Komposite**

### **3.2.1 Röntgenbeugung**

Die Röntgenbeugung ist eine der elementarsten Charakterisierungsmethoden im Bereich der Materialwissenschaft. Mittels der Röntgenbeugung lassen sich die einzelnen kristallographischen Phasen eines zu prüfenden Materials sowohl qualitativ als auch quantitativ zerstörungsfrei erfassen. Des Weiteren können mit Hilfe der Röntgenbeugung die Gitterparameter eines Materials bestimmt werden. Es ist aber auch möglich, Vorzugsorientierungen von Schichten und den Grad der Orientierung, Kristallitgrößen sowie mechanische Spannungen zu quantifizieren.

Bei der Röntgenbeugung nutzt man die charakteristische Röntgenstrahlung, die aufgrund der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einem Anodenmaterial (hier: Kupfer) in einer Röntgenröhre erzeugt wird.



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der Braggschen Gleichung.

Die Beugung von Röntgenstrahlen kann vereinfacht als Reflexion der Röntgenstrahlen an Netzebenenscharen angesehen werden. Trifft ein paralleler monochromatischer Röntgenstrahl unter dem Winkel  $\theta$  auf parallel angeordnete Netzebenen mit dem Abstand  $d$  zueinander,

können die von tiefer gelegenen Ebenen reflektierten Strahlen nach Verlassen der Netzebenen miteinander interferieren. Ein Interferenzmaximum wird dann beobachtet, wenn der Gangunterschied, hervorgerufen durch den längeren Weg zu den unteren Netzebenen, ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  ist (siehe Abb. 3.5). Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die Braggsche Gleichung [Borc87]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Gl. 3.7}$$

Mit Kenntnis des Einfallswinkels  $\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung können somit die Netzebenenabstände bestimmt werden. Die Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  stehen in enger Beziehung zu den Gitterparametern eines Kristallsystems. Für ein orthorhombisches Kristallsystem mit seinen senkrecht zueinander stehenden Gitterparametern  $a, b, c$  ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) gilt:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich für tetragonale und kubische Systeme. Für das tetragonale System ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) gilt:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Für das kubische Kristallsystem ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Gl. 3.10}$$

Einerseits findet die Röntgenbeugung ihre Anwendung in der Charakterisierung der monolithischen Keramiken, die als Targetmaterial in der PLD verwendet werden, andererseits sollen die mittels der PLD hergestellten Schichten hinsichtlich ihres Phasenbestandes und ihrer Ausrichtung bzw. ihrer Orientierung charakterisiert werden. Hierfür werden unterschiedliche Messmethoden angewandt.

Die polykristallinen Keramiken werden mit einem Zweikreisdiffraktometer (Seifert XRD 3000 TS) mit einer Bragg-Brentano-Fokussierungsgeometrie untersucht. Das Zweikreisdiffraktometer arbeitet mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,154$  nm (Cu  $K_\alpha$ -Linie). Mittels der gemessenen Diffraktogramme im normalen  $\theta$ - $2\theta$ -Modus und der Kenntnis der Netzebenenindizes sowie der Wellenlänge können die Gitterparameter nach den Gleichungen 3.5 – 3.7 der Materialien bestimmt werden.

Die hergestellten Schichten werden mittels eines Vierkreisdiffraktometers charakterisiert (Seifert XRD 3000 PTS). Auch hier kommt eine Kupferröhre mit einer charakteristischen Wellenlänge von  $\lambda = 0,154$  nm zur Anwendung. Je nach verwendetem Substratmaterial erhält man mittels der PLD mehr oder weniger orientierte polykristalline Schichten. Mittels der Röntgenbeugung kann man nun die Wachstumsrichtung, also in welche Richtung senkrecht zum Substrat die Schicht aufgewachsen ist, und den Grad der Orientierung bestimmen. Die Frage nach der Orientierung einer Schicht kann durch eine Messung im  $\theta$ - $2\theta$ -Modus geklärt werden. Zeigt eine Schicht eine ausgeprägte Orientierung, ist dies erkennbar am Fehlen bestimmter kristallographischer Richtungen bzw. am Auftreten nur einer kristallographischen Richtung im Röntgendiffraktogramm. Aufschluss über den Grad der Orientierung einer Schicht liefert dann die Messung der sogenannten Rockingkurve. Hierbei wird die Schicht auf einen festen Beugungswinkel  $2\theta$  positioniert, dem Winkel der charakteristisch für die kristallographische Richtung der orientierten Schicht ist. Die Probe wird nun um den Winkel  $\omega$  gedreht. Durch die Drehung werden auch Netzebenen erfasst, die leicht aus der Senkrechten verkippt sind. Die Halbwertsbreite der aufgenommenen Kurve ist ein Maß für die Gleichmäßigkeit der Ausrichtung der Netzebenen senkrecht zur Substratoberfläche.

#### **3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie**

Eine weitere Möglichkeit, die Mikrostruktur von dünnen Schichten hinsichtlich ihrer Qualität und ihrer Morphologie zu untersuchen, besteht in der Nutzung eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Hierfür wurde im Rahmen der Arbeit ein Zeiss Ultra Plus Rasterelektronenmikroskop genutzt. Untersucht wurden vorwiegend die Bruchkanten der PZT- oder BCZT-Schichten. Anhand dieser wurden die individuellen Schichtdicken der Proben ermittelt und die Morphologie untersucht. Die Überprüfung der Schichtoberflächen erfolgte ebenso hinsichtlich der Morphologie und auch auf Fehler wie Risse.

### **3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie / Fokussierter Ionenstrahl**

Transmissionselektronenmikroskope ermöglichen die bildliche Abbildung kleinster Bereiche bis hin zur atomaren Auflösung [Weis82]. Dies bedingt, dass die zu untersuchenden Objekte durchgängig für Elektronenstrahlen, also elektronentransparent, sind.

Es existieren verschiedene Methoden, um elektronentransparente Proben herzustellen. An dieser Stelle sei nur die klassische Methode des mechanischen Dünnens mit anschließendem Ionendünnen genannt. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben wurden über einen fokussierten Ionenstrahl (engl.: Focused Ion Beam, FIB) präpariert. Der fokussierte Ionenstrahl erlaubt es, Material abzutragen und in Verbindung mit einem leistungsfähigen Rasterelektronenmikroskop ortsaufgelöst dünne Lamellen aus einem Material herauszuschneiden. Nach der Präparation wird die Lamelle an einem TEM-Halter befestigt und nachträglich mittels des Ionenstrahls gedünnt. Diese Methode zählt zu den Standardmethoden, elektronentransparente Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie herzustellen [Mobe07], [Volk07]. Durchgeführt wurden diese Arbeiten der Probenpräparation durch Frau Dr. Christiane Zamponi an einem Rasterelektronenmikroskop kombiniert mit einer FIB-Einheit (FEI Helios Nanolab 600, Dual Beam).

Die Untersuchungen der Proben erfolgte in einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscop) vom Typ FEI Tecnai STwin G<sup>2</sup> und wurden durchgeführt und ausgewertet von Herrn Victor Hrcac. Diese Technik wurde genutzt, um die Mikrostruktur der BCZT-Schichten und Volumenproben im nahezu atomaren Bereich zu untersuchen. Dazu wurden Untersuchungen in Abbildung und mit Elektronenbeugungsexperimenten durchgeführt. Einen tieferen Einblick in die Materie der Transmissionselektronenstrahlmikroskopie soll an dieser Stelle unterbleiben, da diese Technik nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war. Hier sei auf Lehrbücher verwiesen wie „Transmission Electron Microscopy“ von Williams et al. [Will09].

### 3.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Neben dem Rasterelektronenmikroskop existiert als bildgebendes und die Morphologie einer Oberfläche im Nanometerbereich wiedergebendes Verfahren das Rasterkraftmikroskop (AFM Park Scientific Instruments Autoprobe cp). Hierbei erfolgt eine Abrasterung und Abtastung der Oberfläche einer Probe mit einer an einem federnd gelagerten Bieger sich befindlichen Messspitze. Der Struktur der Oberfläche folgend wird der Bieger entsprechend ausgelenkt. Diese Auslenkung wird durch optische Sensoren gemessen. Anhand dessen kann die Struktur der Oberfläche bildgebend wiedergegeben werden. Additiv erhält man ebenso Informationen über die Oberflächenrauigkeit. Dieses beschriebene Verfahren der berührenden Abtastung der Oberfläche wird auch als Kontaktmodus (contact mode) bezeichnet. Dementsprechend existiert auch ein nicht berührendes Verfahren (non contact mode). Dieses fand allerdings keine Anwendung.

### 3.2.5 Konfokalmikroskop

Aufgrund von unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schicht kann dies zu Spannungen in der Schicht führen. Hierbei wird dann eine Krümmung des Substrat-Schichtverbundes beobachtet. Abhängig von den auftretenden Spannungen (Zug- oder Druckspannungen) werden sich die Proben konkav oder konvex krümmen (vergleiche Abb. 3.6).

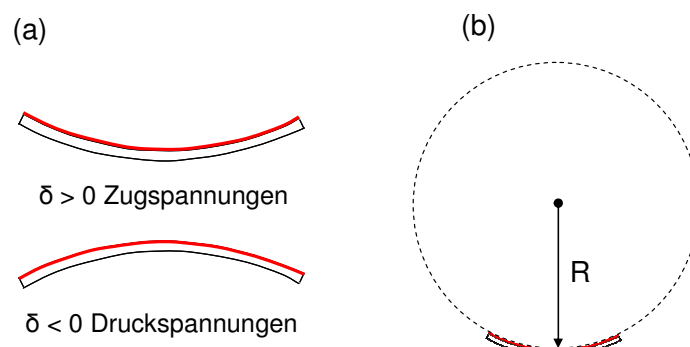


Abb. 3.6: Skizze zur Verdeutlichung von (a) Schichtspannungen und (b) des Krümmungsradius  $R$ .

Die Kenntnis der Größe der Schichtspannungen ist wichtig, da diese zu Veränderungen der Schichteigenschaften führen kann [Lee07], [Glas04].

Mittels eines Konfokalmikroskops (hier:  $\mu$ Surf Nano Focus) ist der Krümmungsradius direkt bestimmbar. Hierbei wurden Proben in Form von Biegern (25 mm x 2,3mm) verwendet. Anhand der Stoney-Formel lässt sich mittels des Biegeradius  $R$  die Schichtspannung  $\sigma$  bestimmen [Ston09]. Es gilt:

$$\sigma = \frac{E}{(1-\nu)} \cdot \frac{D^2}{6R \cdot d} \quad \text{Gl. 3.11}$$

mit  $E$  dem E-Modul des Substrates,  $\nu$  der Poissonkonstante des Substrates,  $D$  der Dicke des Substrates und  $d$  der Schichtdicke.

#### **3.2.6 DBLI und 4-Punkt-Biege-Messung**

Es existieren einige in der Literatur beschriebene Methoden, die piezoelektrischen Eigenschaften von ferroelektrischen Schichten zu bestimmen. Einerseits kann der direkte piezoelektrische Effekt genutzt werden, indem die Probe mit einer mechanischen Spannung belastet und die so entstehenden Ladungen gemessen werden [Lefk94]. Dies führt allerdings zu fehlerhaften, tendenziell zu hohen piezoelektrischen Koeffizienten durch die Generierung von zusätzlichen Ladungen durch die Biegung des Substrates [Barz03]. Andererseits kann auch der indirekte Effekt zur Bestimmung der piezoelektrischen Kennwerte genutzt werden, indem die Schicht durch ein äußeres angelegtes elektrisches Feld mechanisch gedehnt und diese Dehnung der Schicht gemessen wird. Allerdings muss auch bei dieser Methode auf zusätzliche Effekte, insbesondere auf die Substratdurchbiegung geachtet werden. So konnte durch Herdier et al. der Einfluss der Substratbiegung durch Messung der Dehnung von PZT-Schichten mittels Doppler-Laser-Interferometrie an unterschiedlichen Elektrodengrößen gezeigt werden [Herd06]. Dieses Problem konnte durch die Nutzung eines Doppelstrahl-Laserinterferometers gelöst werden. Hierbei wird die Biegung der Probe mit betrachtet und gemessen und vom Betrag der Gesamtverformung des Schicht-Substratverbundes abgezogen, so dass letztendlich nur die Dehnung der Schicht gemessen wird [Khol96], [Gerb03].

Die Charakterisierung der piezo- und dielektrischen Eigenschaften der mittels der PLD und CSD hergestellten ferroelektrischen Schichten erfolgte mit einem Doppelstrahl-Laserinterferometer (DBLI) der Firma Aixacot (aixDBLI). Die bei der vorliegenden Arbeit verwendete Anlage nutzt den indirekten piezoelektrischen Effekt. Dies bedeutet, dass der gemessene piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  vom Formalismus her einen piezoelektrischen Dehnungskoeffizienten darstellt. Die Schwierigkeit der Messung besteht darin, auf das genaueste die durch das elektrische Feld generierten Geometrieänderungen der Schicht zu messen. Das DBLI benutzt hierfür ein Laserinterferometer mit einer Genauigkeit von 0,2 pm. Der Strahlengang des DBLI wird in Abb. 3.7 gezeigt. Ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 632,8\text{nm}$  wird über eine  $\lambda/2$  Platte gedreht und mittels eines polarisierenden Strahlteilers (PBS) in einen Mess- und einen Referenzstrahl geteilt. Der Messstrahl wird über eine  $\lambda/4$  Platte auf die zu messende Elektrode der piezoelektrischen Schicht geführt, der Referenzstrahl über einen weiteren PBS und eine  $\lambda/4$  Platte auf den Referenzspiegel. Der von der Probenoberseite reflektierte Strahl wird wieder über die  $\lambda/4$  Platte, den PBS, zwei Spiegel, einen weiteren PBS und eine weitere  $\lambda/4$  Platte auf die polierte Rückseite der Probe geleitet. Das besondere an diesem System ist, dass der Messstrahl auf die Ober- und Unterseite der Probe geführt wird. Erfolgt eine Biegung der Probe durch die Querkontraktion der piezoelektrischen Schicht, wird der von der Unterseite reflektierte Strahl in dem Maß verlängert, wie der von der Oberseite reflektierte Strahl sich verkürzt. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass nur Beiträge herrührend von der piezoelektrischen Dehnung der Schicht gemessen werden.

Der auf den Referenzspiegel geleitete Referenzstrahl wird von diesem reflektiert. Bei dem Referenzspiegel handelt es sich um einen piezoelektrischen Aktuator. Dieser hat die Aufgabe, den Arbeitspunkt des Interferometers zu stabilisieren, und dient ebenso einer Kalibrierung. Der am Aktuator reflektierte Referenzstrahl wird wieder über die  $\lambda/4$  Platte und den PBS zu dem neutralen Strahlteiler (BS) geleitet. Dort wird er mit dem Messstrahl zusammengeführt und interferiert. Das gebildete Interferenzmuster wird an einer Photodiode detektiert. Anhand der Intensitätsänderung der Interferenzmuster kann die Dehnung der Schicht errechnet werden. Im Zusammenhang mit dem angelegten elektrischen Feld ist die Berechnung des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  möglich [Khol96].



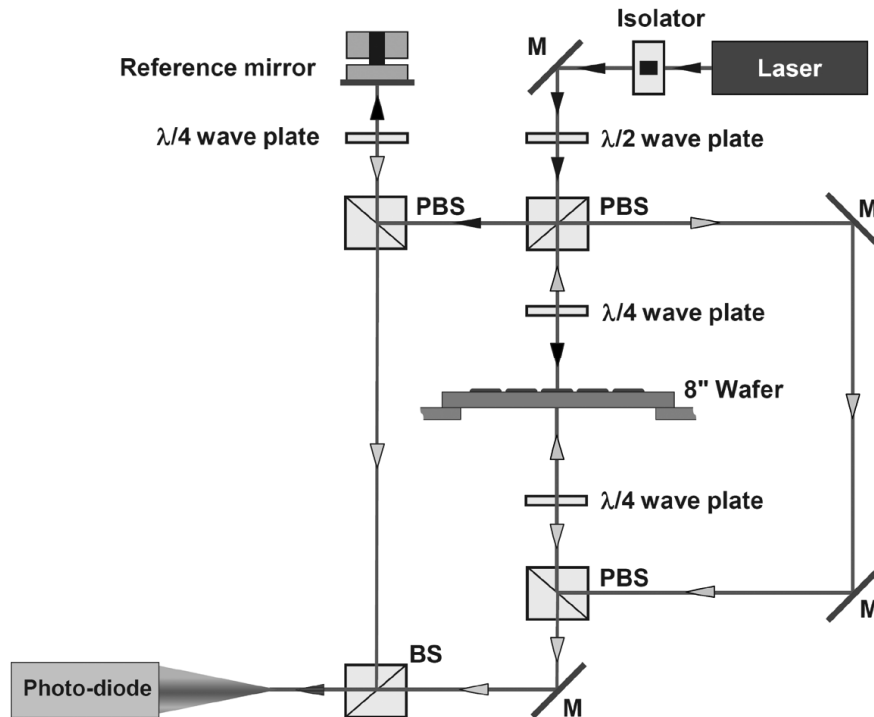


Abb. 3.7: Strahlengang DBLI (Abbildung aus [Prum10])

Das Doppelstrahl-Laserinterferometer bietet zwei Messmodi. Zum Einen kann ein Großsignal genutzt werden. Hierbei erfolgt die elektrische Anregung mit einem Dreieckssignal. Dies erlaubt die Messung der typischen ferroelektrischen Hysteresen oder der piezoelektrischen Dehnung in Abhängigkeit des elektrischen Feldes. Zum Anderen kann ein Kleinsignal genutzt werden. Hierbei wird ein Dreieckssignal von einem hochfrequenten (hier 5000 Hz) Signal kleiner Amplitude überlagert. Dies erlaubt die direkte Messung des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  und der Kapazität in Abhängigkeit des elektrischen Feldes.

Mittels eines 4-Punktbiegesystems der Firma Aixacct (aix4PB) kann der direkte piezoelektrische Effekt in Form des effektiven piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{31,f}$  bestimmt werden [Dubo99], [Tyho07]. Der piezoelektrischen Koeffizient  $e_{31,f}$  wird auch als transversaler Koeffizient bezeichnet (im Gegensatz hierzu: longitudinaler Koeffizient  $d_{33,f}$ ). Die Bezeichnung rührt daher, dass die anregende mechanische Spannung senkrecht zu der Polarisation des Piezoelektrikums steht.

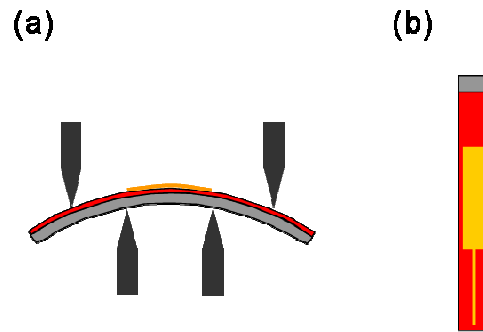


Abb. 3.8: (a) Messprinzip der 4-Punktbiegemessung und (b) Elektrodengeometrie.

Erreicht wird dies durch die Probengeometrie. Ein als Bieger ausgeführter Balken ist mit dem piezoelektrischen Material bedeckt. Dieses Material befindet sich in einer als Plattenkondensator ausgeführten Elektrodenkonfiguration (siehe Abb. 3.8 (b)). In einem 4-Punktbiegesystem erfolgt die Biegung der Probe (siehe Abb. 3.8 (a)). Hiermit wird sichergestellt, dass im Bereich der Deckelektrode eine konstante Dehnung an der Probe anliegt. Die Durchbiegung der Probe wird mit einem Einstrahlaserinterferometer bestimmt. Die durch die Biegung der Probe generierten Ladungen am Piezoelektrikum können dann zur Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten  $e_{31,f}$  herangezogen werden.

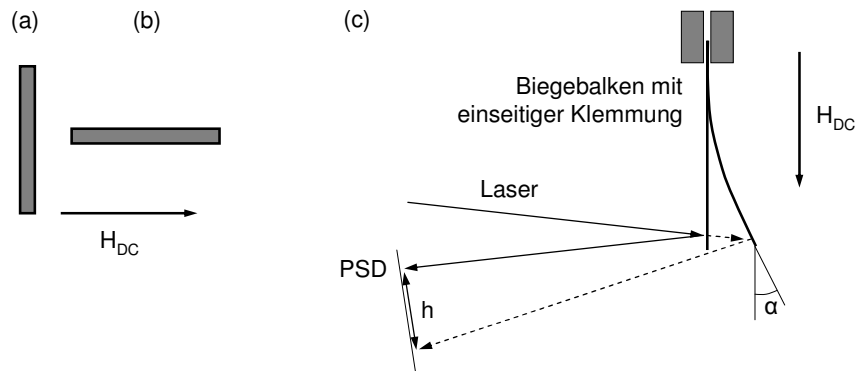
#### 3.2.7 Impedanzmessungen

Zusätzlich zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen Möglichkeiten der Charakterisierung der di- und piezoelektrischen Eigenschaften wurden zusätzlich Impedanzmessungen mit dem Agilent 4294 A Impedance Analyser durchgeführt. Mittels dieses Messgerätes ist es möglich, die Kapazität  $C$  und den Verlustwinkel  $\tan \delta$  frequenzabhängig zu messen. Zusätzlich wurde ein Aufbau realisiert, mit dem temperaturabhängig die Kapazität gemessen werden konnte. Letzterer Aufbau wurde genutzt, um die Übergangs- bzw. Curietemperaturen der BCZT-Schichten zu bestimmen.

#### 3.2.8 Magnetostruktionsmessung

Die Bestimmung der magnetostriktiven Eigenschaften des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten magnetostriktiven Materials FeCoSiB erfolgt an Biegebalken. Hierfür werden Siliziumsubstrate durch Kathodenzerstäubung mit FeCoSiB beschichtet und in einzelne

Balken mittels einer Wafersäge geschnitten. Diese Balken werden an einer Seite fixiert, also einseitig geklemmt, und einem DC-Magnetfeld ausgesetzt. Hierbei wird das Magnetfeld einmal parallel und in einer zweiten Messung senkrecht zum Biegebalken ausgerichtet (siehe Abb. 3.9 (a) und (b)). Das Magnetfeld bewirkt eine Dehnung oder Stauchung aufgrund der Magnetostraktion in der magnetostruktiven Schicht. Da die Schicht auf einem magnetisch inerten Substrat aufgebracht und dieses einseitig geklemmt wird, erfolgt in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes eine Biegung des Balkens. Diese Biegung kann mittels eines auf das freibewegliche Ende des Balkens ausgerichteten Laserstrahls und eines positionssensiblen Detektors (PSD) als Verschiebung  $h$  in Form einer elektrischen Spannung bestimmt werden (siehe Abb. 3.9 (c)).



**Abb. 3.9:** (a) und (b) senkrechte bzw. parallele Ausrichtung des magnetostruktiven Biegers und (c) prinzipieller Messaufbau der Magnetostruktionsmessung.

Die magnetoelastische Kopplungskonstante  $b$  mit der Einheit MPa ergibt sich nun aus:

$$b = \frac{1}{3} \cdot \frac{(h_{\parallel} - h_{\perp}) \cdot d_s^2 \cdot E_s}{(1 + \nu_s) \cdot l^2 \cdot d_f} \quad \text{Gl. 3.12}$$

mit  $h_{\parallel}$  Sättigungsauslenkung für parallele und  $h_{\perp}$  für senkrechte Messrichtung,  $d_s$  Substratdicke,  $d_f$  Schichtdicke,  $E_s$  E-Modul des Substrates,  $\nu_s$  Poissonzahl des Substrates und  $l$  der Länge des Biegers. Unter Zuhilfenahme der Poissonzahl der Schicht  $\nu_f$  und des E-Moduls der Schicht  $E_f$  ergibt sich die magnetostruktive Konstante  $\lambda$  nach:

$$\lambda = -\frac{2}{3} \cdot b \cdot \frac{(1 + \nu_f)}{E_f} \quad \text{Gl. 3.13}$$

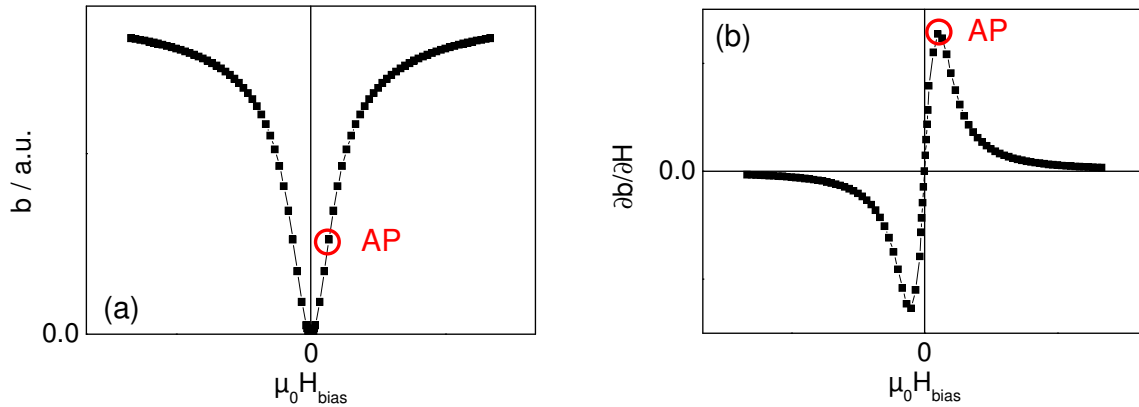
In den meisten Fällen sind allerdings, insbesondere für dünne FeCoSiB-Schichten das E-Modul und die Poissonzahl nur schwer ermittelbar. Aus diesem Grund beschränkt man sich auf die Angabe der magnetoelastischen Kopplungskonstante  $b$ .

#### **3.2.9 Kerr-Mikroskopie**

Trifft polarisiertes Licht auf die Oberfläche eines magnetischen Materials, erfolgt eine Rotation der Polarisierungsrichtung des reflektierten Strahls. Mittels dieses als magneto-optischem Kerr-Effekt bezeichneten Phänomens ist es möglich, orts aufgelöst magnetische Zustände auf einer magnetischen Oberfläche abzubilden. Diese Methode wurde genutzt, um die magnetische Domänenstruktur der magnetostriktiven FeCoSiB-Schichten zu untersuchen. Durchgeführt wurden die Untersuchungen von Herrn Necdet Onur Urs vom Lehrstuhl für nanoskalige magnetische Materialien des Instituts für Materialwissenschaft der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mittels eines Kerrmikroskopes vom Typ Zeiss Imager A2 Vario.

#### **3.2.10 ME-Messung**

Die Bestimmung der magnetoelektrischen Eigenschaften der hergestellten magnetoelektrischen Komposite erfolgt durch die Messung des dynamischen magnetoelektrischen Effekts. Hierbei wird durch ein externes magnetisches Wechselfeld (AC-Feld) ein elektrisches Wechselfeld am Piezoelektrikum erzeugt. Würde nur ein magnetisches Wechselfeld, insbesondere ein Feld mit einer sehr kleinen Amplitude, auf einen ME-Komposit einwirken, wären die erzielbaren Effekte sehr klein. Der Grund ist, dass die Magnetostriktion bei einem Magnetfeld um Null sehr klein ist (siehe Abb. 3.10 (a)). Der höchste Effekt wird im Punkt der maximalen Steigung in der Magnetostriktionskurve erzielt, dort wo die Ableitung der Magnetostriktion ein Maximum besitzt (siehe Abb. 3.10 (b)). An dieser Stelle werden demnach nicht nur die Magnetostriktion, sondern auch die generierten Ladungen im Piezoelektrikum maximal sein.



**Abb. 3.10:** (a) magnetostriktiver Spannungskoeffizient  $b$  (simuliert durch Langevinfunktion durch Quadrierung durch Magnetisierungskurve) und (b) piezomagnetischer Koeffizient (erste Ableitung des magnetostriktiven Spannungskoeffizienten  $b$ ) in Abhängigkeit des magnetischen Feldes. AP markiert den Arbeitspunkt.

Dies wird erreicht, indem das AC-Feld mit einem DC-Feld überlagert wird. Die Größe des DC-Feldes entspricht dann dem Feld des Arbeitspunktes (siehe Abb. 3.10 (a) und (b), Arbeitspunkt markiert mit AP). Mit Hilfe des DC-Feldes wird somit der Arbeitspunkt eingestellt, und somit führen selbst kleinste AC-Felder noch zu einer Veränderung der Magnetostriktion, die dann zu einer messbaren magnetoelektrischen Spannung an der piezoelektrischen Schicht führt.

Die Messung der magnetoelektrischen Eigenschaften erfolgt in einer magnetisch und elektrisch geschirmten Kammer, die im Rahmen einer Dissertation des Sonderforschungsbereich SFB 855 am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik am Institut für Elektrotechnik und Informationstechnik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durch Herrn Robert Jahns aufgebaut worden ist [Jahn13a]. In der Kammer wird die Probe in einem Zylinder platziert, der von zwei Spulen umgeben ist. Eine der Spulen wird zur Generierung des magnetischen AC-Feldes genutzt, die zweite zur Generierung des magnetischen DC-Feldes. Die durch den ME-Komposit generierten Ladungen werden durch einen Ladungsverstärker potenziert. Die tatsächliche magnetoelektrische Spannung  $U_{OC}$  des Komposites ergibt sich aus der gemessenen Spannung  $U_{ME}$  am Ladungsverstärker aus:

$$U_{OC} = \frac{C_f}{C_{ME}} \cdot U_{ME} \quad \text{Gl. 3.14}$$

mit  $C_f = 10 \text{ pF}$ ,  $C_{ME}$  der Kapazität des Sensors und  $U_{ME}$  der am Verstärker gemessenen Spannung.

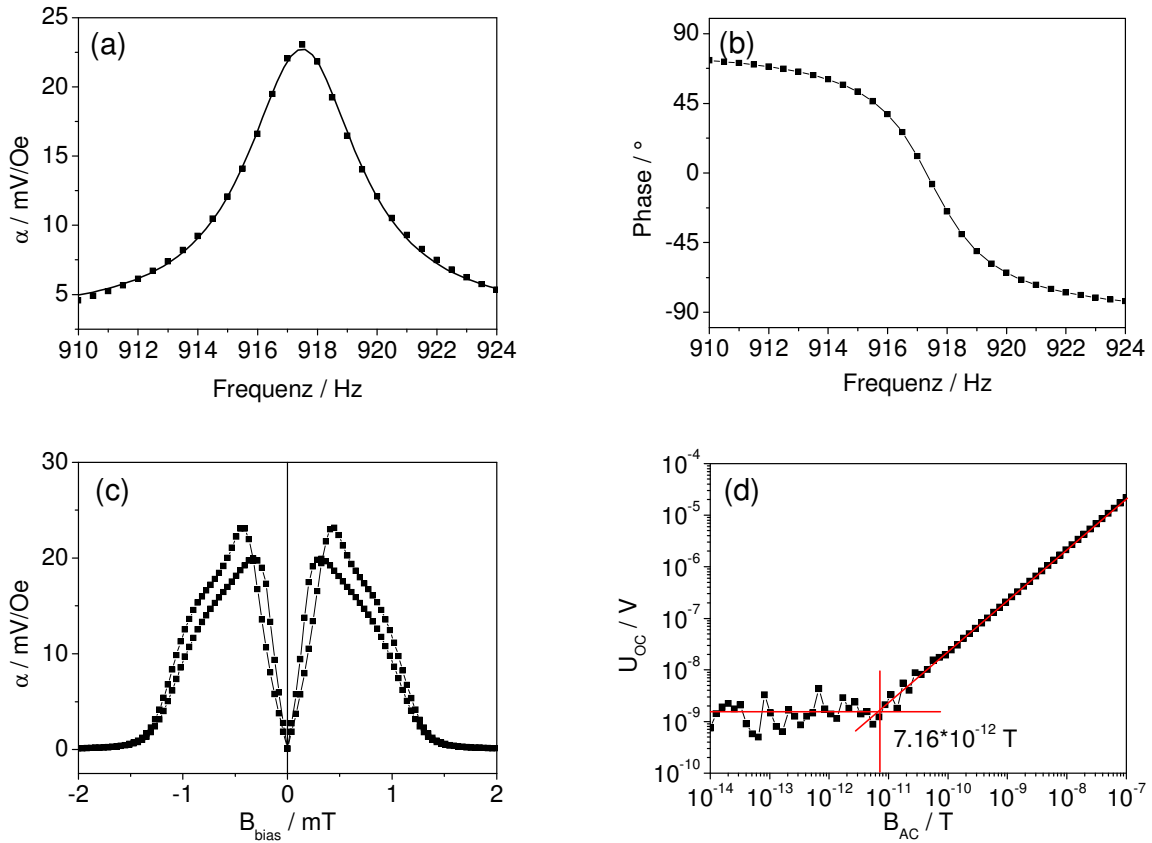


Abb. 3.11: ME-Messungen an 2  $\mu\text{m}$  dicken PZT-Schichten (Precursorlösung 1), Plattenkondensator 1,8 mm x 10 mm, 4  $\mu\text{m}$  FeCoSiB auf Rückseite. (a) Frequenzabhängigkeit des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$ , Resonanz bei 918 Hz,  $B_{DC} = 0,5$  mT, (b) Phase in Abhängigkeit der Frequenz, (c) ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  in Abhängigkeit des Biasfeldes  $B_{\text{bias}}$  bei Resonanz und (d) ME Spannung  $U_{oc}$  in Abhängigkeit des Wechselfeldes  $B_{AC}$  bei Resonanz,  $B_{DC} = 0,5$  mT.

In der Abb. 3.11 werden die erzielbaren Messkurven beispielhaft gezeigt. Abb. 3.11 (a) zeigt hierbei die typische Abhängigkeit des magnetoelektrischen Spannungskoeffizienten  $\alpha$  von der Frequenz des magnetischen AC-Feldes und spiegelt den resonanten Charakter des Komposites wider. Hierbei erfolgt die Messung bei einem konstanten magnetischen DC-Feld, das heißt die Messung erfolgt im Arbeitspunkt, und bei einem konstanten AC-Feld. Wird die Resonanzfrequenz erreicht, wird gleichzeitig eine Änderung der Phase um 180 ° beobachtet (siehe Abb. 3.11 (b)). Am Punkt der Resonanzfrequenz erfolgt die Messung des magnetoelektrischen Spannungskoeffizienten  $\alpha$  in Abhängigkeit von dem magnetischen DC-Feld (Biasfeld) (Abb. 3.11 (c)). Anhand dieser Messung ist der Zusammenhang der

Abhängigkeit des piezomagnetischen Koeffizienten einerseits (vergleiche Abb. 3.10 (b)) und der generierten magnetoelektrischen Spannung in Form des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  andererseits vom Magnetfeld deutlich zu erkennen. Die Darstellung des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  erfolgt hierbei immer in Form des Betrages der Spannung. Bei negativen magnetischen Feldern wäre diese ebenfalls negativ. Der Punkt des maximalen ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  markiert hierbei den Arbeitspunkt des Komposites. Am Punkt der Resonanzfrequenz und des durch das DC-Feld eingestellten Arbeitspunktes erfolgt die Bestimmung des Detektionslimits LoD (engl.: Limit of Detection, LoD), indem ein magnetisches AC-Feld kontinuierlich verringert wird (siehe Abb. 3.11 (d)). Aus Gründen der Verringerung von zusätzlichen Störquellen erfolgt die Spannungsversorgung der Spulen zur Generation des DC-Feldes mit Batterien.





## 4 Ergebnisse und Diskussion

Der erste Abschnitt des Kapitels beschäftigt sich mit der Konzeption von magnetoelektrischen Kompositen auf Basis von Interdigitalelektroden. In einem weiteren Abschnitt wird auf die Eigenschaften der magnetostriktiven Phase FeCoSiB eingegangen und diese diskutiert. Die Herstellung und Charakterisierung von Volumenproben und Dünnschichten der bleifreien perowskitischen Verbindung  $(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$  wird in dem darauffolgenden Abschnitt dargestellt und im Zusammenhang ihrer Eignung als Sensormaterial diskutiert. Die Charakterisierung und Diskussion der Ergebnisse von PZT-Schichten und den daraus hergestellten magnetoelektrischen Kompositen erfolgt im letzten Abschnitt des Kapitels.

### 4.1 Konzeption von magnetoelektrischen Kompositen mit interdigitalen Elektroden

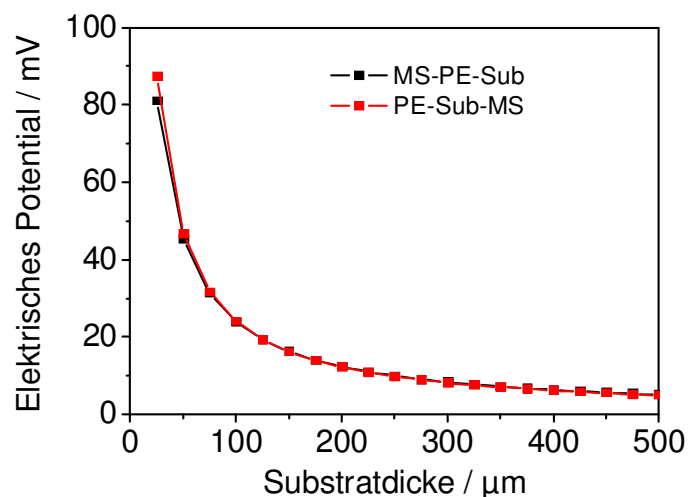
Üblicherweise werden magnetoelektrische Dünnschichtkomposite in Form eines einfachen Plattenkondensators hergestellt. Hierbei befindet sich das piezoelektrische Material (z.B. Aluminiumnitrid, AlN oder Bleizirkonattitanat, PZT) als Dielektrikum zwischen zwei elektrisch leitenden Schichten, den Elektroden. Eine oder aber auch beide Elektroden können als magnetostriktive Phase ausgebildet sein. Dies bedingt die Verwendung von metallischen magnetostriktiven Materialien. Dies ist ein großer Vorteil, da gerade diese, wie die amorphe Legierung FeCoSiB, die höchsten piezomagnetischen Koeffizienten zeigen. Für hochsensitive ME-Komposite ist ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) unabdingbar. Die Erhöhung der magnetoelektrischen Spannung  $U_{ME}$  ist hierbei eine wesentliche Maßnahme, das SNR zu erhöhen und so das Messen von sehr kleinen magnetischen Feldern zu ermöglichen (siehe Abschnitt 2.2.4).

Wie bereits gezeigt wurde, skaliert die Höhe der am Piezoelektrikum generierten Spannung und so die Höhe des magnetoelektrischen Effekts bei einem Plattenkondensator mit der Schichtdicke des Piezoelektrikums. Ein erster Ansatz zu einer Erhöhung des magnetoelektrischen Effekts wäre es, die Schichtdicke zu erhöhen. Dies ist allerdings mit den üblichen Methoden der Mikrosystemtechnik nur bis zu einer bestimmten Dicke

möglich. Limitierungen ergeben sich unter anderem aus den Eigenspannungen und den geringen Abscheideraten.

Eine alternative Möglichkeit, die generierte Spannung und somit die Effektgröße eines Sensors zu erhöhen, besteht in der Verwendung von interdigitalen Elektroden (ID-Elektroden). Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt wurde, ist die Verwendung dieser speziellen Elektrodenform ein äußerst effektives Mittel, um höhere elektrische Spannungen bei einem vergleichsweise dünnen piezoelektrischen Material zu erzielen.

Bei dem Ansatz der ID-Elektroden stellt sich allerdings die Frage nach der Anbringung der magnetostriktiven Schicht. Metallische Schichten unter- oder oberhalb der piezoelektrischen Schicht anzuordnen, wie bei den herkömmlichen Sensoren, ist bei der Verwendung der ID-Elektrodenstrukturen aufgrund der dann resultierenden Feldverzerrung nicht mehr möglich.



**Abb. 4.1:** Simulation des generierten elektrischen Signals in Abhängigkeit der Substratdicke, schwarze Kurve: magnetostriktive Schicht auf Piezoelektrikum, rote Kurve: magnetostriktive Schicht auf Rückseite des Substrates.

Ein Lösungsansatz ist, die magnetostriktive Schicht unterhalb des isolierenden Substrates und damit räumlich weit von der piezoelektrischen Schicht getrennt aufzubringen. Hierfür erfolgte durch numerische Berechnungen eine Simulation der am Piezoelektrikum generierten Spannung in Abhängigkeit des Ortes der magnetostriktiven Phase und der Dicke des Substrates. Einerseits wurde die magnetostriktive Phase auf der Oberseite des Piezoelektrikums aufgebracht und andererseits vom Piezoelektrikum durch das Substrat

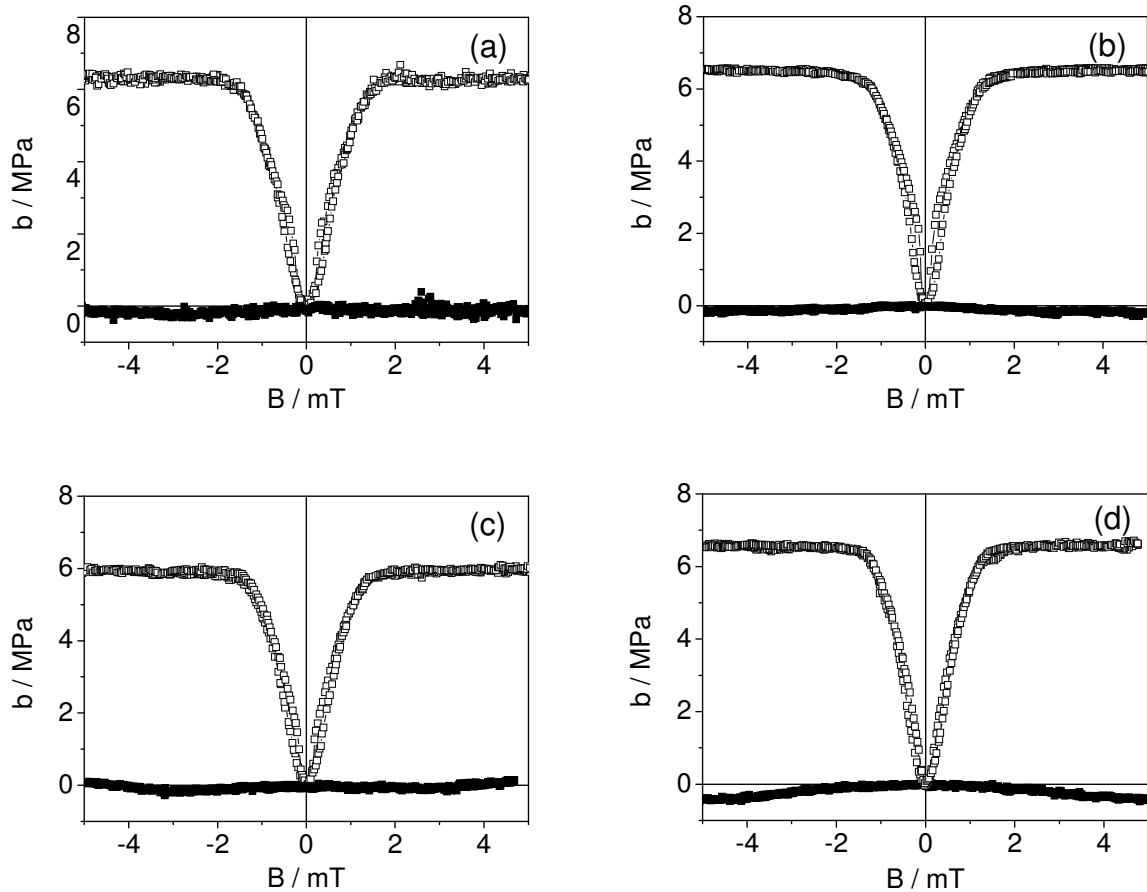
getrennt auf der Rückseite. Die numerischen Berechnungen zeigen, dass es ab einer Dicke des Substrates von 100  $\mu\text{m}$  keinen Unterschied macht, ob die magnetostriktive Schicht direkt auf dem Piezoelektrikum oder von dem Substrat getrennt ist (Abb. 4.1). Die Simulation wurde von Herrn Dipl.-Ing. Jascha Lukas Gugat vom Institut für Elektrotechnik und Informationstechnik durchgeführt. Somit sollte es möglich sein, abweichend von dem bisherigen Design magnetoelektrische Komposite herzustellen, bei denen die magnetostriktive Phase von der piezoelektrischen Phase durch eine Substratschicht getrennt vorliegt, also diese Phasen keine gemeinsame Grenzfläche bilden. Zum anderen sollte es so möglich sein, ID-Elektroden zum Abgreifen der generierten ME-Spannung zu nutzen

## 4.2 Die magnetische Komponente FeCoSiB

Die magnetostriktive Phase stellt einen wesentlichen Bestandteil eines ME-Komposites dar und spielt für die Wirkungsweise und das Verhalten des gesamten Systems eine wesentliche Rolle.

Die durch Kathodenzerstäubung hergestellten FeCoSiB-Schichten (exakte Targetzusammensetzung:  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ ) dienen bei den hier untersuchten magnetoelektrischen Kompositen als magnetostriktive Phase. FeCoSiB-Schichten oder andere auf Fe und Co basierende amorphe Legierungen zeigen ein ausgeprägtes weichmagnetisches Verhalten. ME-Komposite mit einer solchen Legierung als magnetostriktiver Phase zeigen außergewöhnlich hohe magnetoelektrische Eigenschaften [Grev10a], [Grev10b], [Kirc13], [Tong13a].

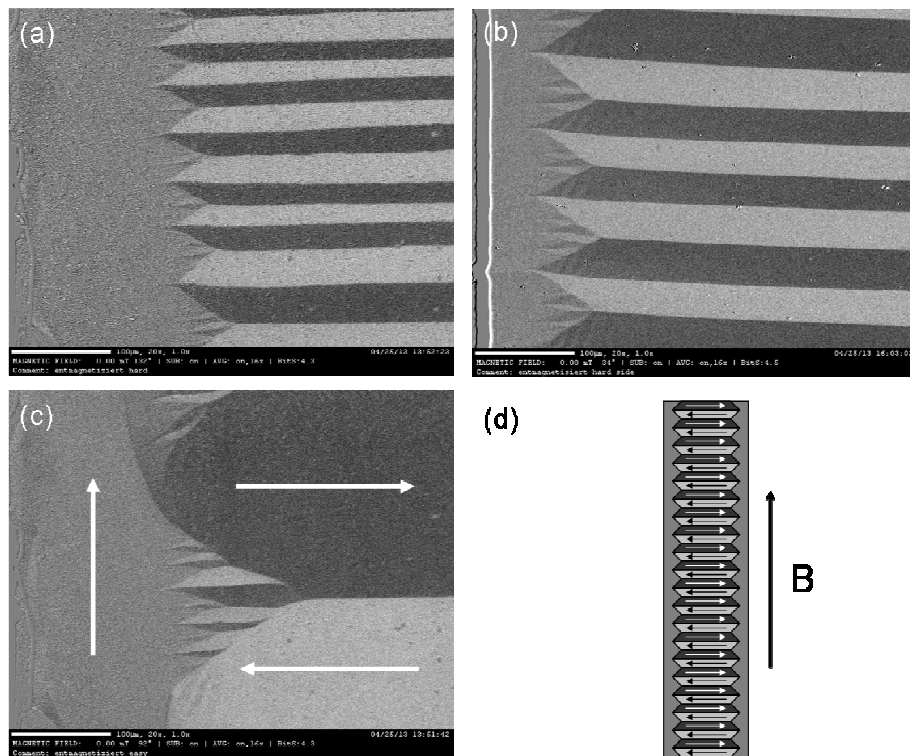
Wird ein Magnetfeld an ein magnetostriktives Material angelegt, führt dies zu einer Dehnung der Phase. Bei einem ME-Komposit wird die Dehnung auf das piezoelektrische Material übertragen. Aus diesem Grund kommt den magnetostriktiven Eigenschaften der Schichten in Form des magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten  $b$  eine große Bedeutung zu. Abb. 4.2 zeigt die magnetostriktiven Eigenschaften von 4  $\mu\text{m}$  dicken FeCoSiB-Schichten auf verschiedenen Substraten.



**Abb. 4.2:** Magnetoelastischer Kopplungskoeffizient  $b$  in Abhängigkeit des Magnetfeldes (a) 4  $\mu\text{m}$  FeCoSiB auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , (b) 4  $\mu\text{m}$  FeCoSiB auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , durch Fotolithographie strukturiert, (c) 4  $\mu\text{m}$  FeCoSiB auf Si (manuell geschliffenes und poliertes Substrat) und (d) 4  $\mu\text{m}$  FeCoSiB auf Si (manuell geschliffenes und poliertes Substrat) mit PZT-Schicht auf Vorderseite.

Die gemessenen Bieger wiesen die gleichen Abmessungen auf wie die später beschriebenen Bieger der magnetoelektrischen Komposite. Des Weiteren erfolgte die Messung der Bieger parallel und senkrecht zum externen Magnetfeld, nachdem sie im Magnetfeld getempert worden waren. Der Zweck des Temperns im Feld ist die Ausrichtung der Domänen der FeCoSiB-Schicht senkrecht zur langen Achse des Biegers. Diese eingeprägte Anisotropie führt dazu, dass in Richtung der Längsachse des Biegers bei einem parallelen Magnetfeld die magnetostriktiven Eigenschaften maximiert werden. Dies wird bei allen Messungen auf den unterschiedlichen Substraten deutlich. Senkrecht zur Feldrichtung wird eine verschwindend geringe Auslenkung gemessen, maximiert ist die Auslenkung hingegen wenn die Bieger parallel zum Feld angeregt werden [Grev10a]. Im parallelen Fall zeigen die 4  $\mu\text{m}$  dicken FeCoSiB-Schichten in Sättigung einen magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten  $b$  von ca. 6 MPa. Hierbei zeigt sich, dass die unterschiedlichen Substrate nahezu keine Unterschiede

untereinander aufweisen. Speziell die in Abb. 4.2 (c) und (d) gezeigten Messungen sind für die späteren ME-Komposite wichtig. Abb. 4.2 (c) repräsentiert im Grunde das Substrat, wie es später für die Komposite genutzt wird. Hier wird durch das rückseitige Schleifen und Polieren das Substrat für die später aufzubringende magnetostruktive Schicht vorbereitet. Die Messung in Abb. 4.2 (d) zeigt den magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten in Abhängigkeit des Feldes einer FeCoSiB-Schicht mit einer PZT-Schicht auf der Vorderseite des Substrates. Die Unterschiede zu den herkömmlichen Substraten, wie den unbehandelten Si-Substraten mit ihren sehr glatten Oberflächen der Abb. 4.2 (a) und (b), sind nur marginal und bewegen sich in einem Bereich zwischen 6 MPa und 6,5 MPa. Im Vergleich hierzu fanden Greve et al. an ebenso im Magnetfeld geglühten FeCoSiB-Schichten einen magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten von  $b = 9,4 \text{ MPa}$  [Grev10a].



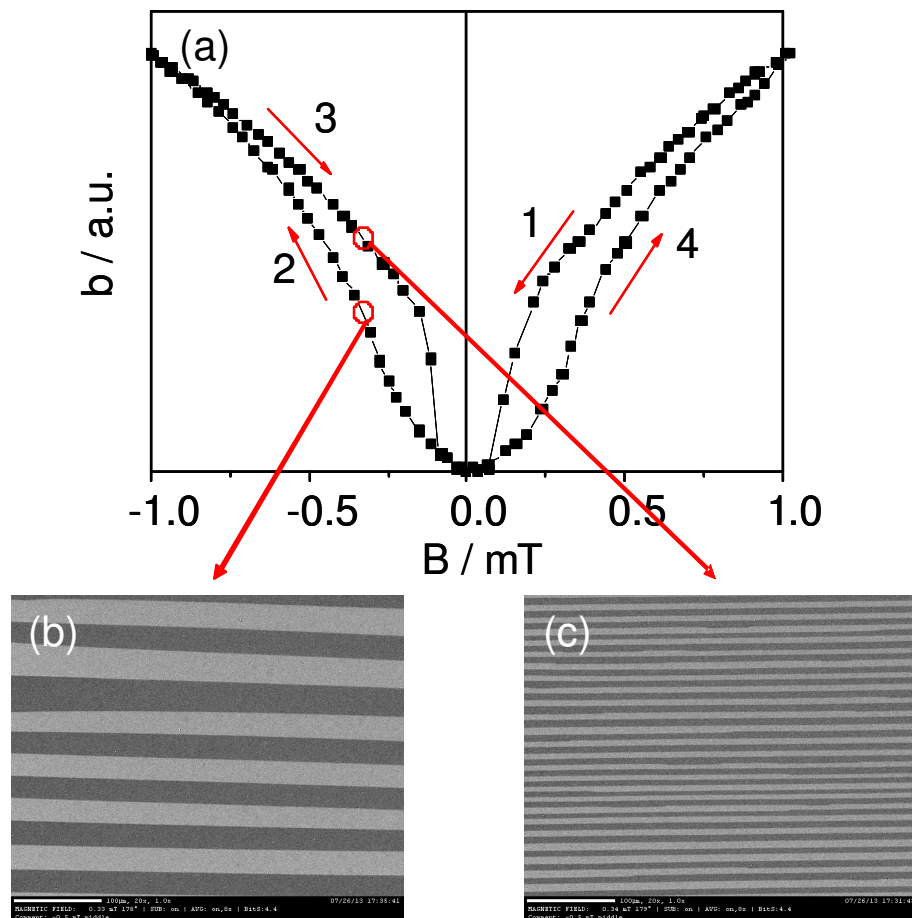
**Abb. 4.3:** Kerrmikroskopische Aufnahme einer 4 µm dicken FeCoSiB-Schicht (a) gesägte Schicht und (b) durch Fotolithographie strukturierte 4 µm dicke Schicht, (a) und (b) bei Feldstärke 0 aus der Sättigung kommend bei paralleler Anregung, (c) Domänenstruktur bei Feldstärke 0 aus der Sättigung kommend bei senkrechter Anregung (Pfeile in den Domänen kennzeichnen den Feldverlauf) und (d) schematische Darstellung der Domänenstruktur eines Biegers mit Richtung des externen Feldes bei Anregung bei (a) und (b).

In grober Näherung kann das piezomagnetische Verhalten, beschrieben durch den piezomagnetischen Koeffizienten  $d_{ij}^m$ , durch  $d_{ij}^m \propto b_{sat}/B_{sat}$  abgeschätzt werden. Werte aus Abb. 4.2 (b) nutzend kann ein Quotient von  $b_{sat}/B_{sat} = 5,7 \text{ MPa/mT}$  ermittelt werden. Im Vergleich dazu kann die Legierung  $\text{Fe}_{0,32}\text{Co}_{0,68}$  herangezogen werden. Für dünne Schichten dieser Verbindung ermittelten de Lacheisserie et al. einen magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten  $b$  von ca. 19 MPa bei einem Sättigungsfeld  $B_{sat}$  von 300 mT [Lach98]. Wenngleich der magnetoelastische Kopplungskoeffizient für diese Verbindung deutlich höher ist, ist der Quotient von  $b_{sat}/B_{sat} = 0,06 \text{ MPa/mT}$  geringer als für FeCoSiB.

Abb. 4.3 (a)–(c) zeigt mikroskopische Aufnahmen der Domänenstruktur der 4  $\mu\text{m}$  dicken FeCoSiB-Schichten. Die Aufnahmen wurden von Herrn Necdet Onur Urs vom Lehrstuhl für Nanoskalige Magnetische Materialien des Instituts für Materialwissenschaft der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mittels eines Kerrmikroskopes erstellt. Die Aufnahmen zeigen beispielhaft die Struktur der magnetischen Domänen der Schicht bei einem Feld von 0 mT, nachdem sie in Sättigung waren. Im Falle der Abb. 4.3 (a) und (b) wurde das Feld parallel zu Bieger angelegt (siehe Skizze Abb. 4.3 (d)) und Abb. 4.3 (c) zeigt die Domänenstruktur für den senkrechten Fall. Sie zeigen die senkrecht zur Biegerachse ausgerichteten Domänen der Schicht und sind Ausdruck der magnetischen Polung der Schicht, welche senkrecht zur Längsachse des Biegers erfolgte.

Des Weiteren sind Bereiche an den Kanten ersichtlich, an denen Abschlussdomänen existieren mit einer Magnetisierungsrichtung parallel zur Biegerachse. Sie sind Ausdruck der Verringerung der Streufeldenergie auf Kosten der Anisotropieenergie, hinzu kommen Schichtspannungen, die aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates und der Schicht beim Abkühlen während der Feldtemperung entstehen. Messungen mit dem Konfokalmikroskop an feldgetemperten Biegern zeigen deutlich, dass die FeCoSiB-Schichten Zugspannungen in der Schicht aufweisen. Schichten auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (entspricht Abb. 4.2 (b)) zeigen Schichtspannungen im Bereich zwischen 170 MPa und 200 MPa. Hierbei ist es unerheblich ob die FeCoSiB-Schicht durch Sägen oder durch Fotolithographie strukturiert wurde. Durch das einseitige Entfernen der  $\text{SiO}_2$ -Schicht vom Substrat erhöht sich die Schichtspannung der darauf abgeschiedenen FeCoSiB-Schicht auf 324 MPa (entspricht Abb. 4.2 (a)). Der Einfluss von mechanischen Spannungen auf die Eigenschaften von dünnen magnetischen Schichten wurde unter anderem von Glasmachers et al. untersucht. Sie zeigten,

dass sich die Domänen unter dem Einfluss von Zugspannungen aus einer senkrechten Ausrichtung mit zunehmender Spannung parallel zu der Spannungsrichtung drehen [Glas04]. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Peng et al. Sie zeigten anhand von isotropen FeCoSiB-Schichten, dass Zugspannungen zu einer Ausrichtung der leichten Achse parallel zur Spannungsrichtung führen, Druckspannungen hingegen zu einer Ausrichtung der leichten Achse senkrecht zur Spannungsrichtung [Peng10]. Der Grund ist die inverse Magnetostriktion.



**Abb. 4.4:** (a) Magnetoelastischer Kopplungskoeffizient  $b$  in Abhängigkeit des Magnetfeldes, (b) und (c) Kerrmikroskopische Aufnahmen bei 0,33 mT aus Sättigung kommend entsprechend der durch Pfeile indizierten Richtung.

Abb. 4.4 zeigt beispielhaft das Verhalten des magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten  $b$  der hergestellten FeCoSiB-Schichten in einem schmaleren Ausschnitt (Abb. 4.4 (a) aus Grafik Abb. 4.2 (b)). In diesem Bereich des Magnetfeldes spielen sich die größten Veränderungen ab und sind entscheidend für das Verhalten der späteren ME-Komposite. Hierbei sind

verschiedene Dinge abzulesen. Zum einen zeigt der Ausschnitt ein typisches hysteresebehaftetes Verhalten eines ferromagnetischen Materials. Damit wird deutlich, dass die Vorgeschichte der Magnetisierung ebenfalls einen Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht hat. Aus dem Bereich der Sättigung kommend, beobachtet man bei Abnahme des Feldes einen stärkeren Abfall des magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten  $b$  (Abschnitte 1 und 3 in der Kurve) als nach dem Nulldurchgang. Ab hier ist der Anstieg von  $b$  deutlich schwächer (Abschnitte 2 und 4). Dies äußert sich deutlicher bei der Betrachtung der ersten Ableitung  $\partial b / \partial B$  (Abb. 4.5). Diese ist dem piezomagnetischen Koeffizienten  $d_{ij}^m$  proportional (vergleiche Gl. 2.42, Kapitel 2.2.4), welcher direkt proportional der generierten magnetoelastischen Spannung am Piezoelektrikum ist. Hieraus kann geschlossen werden, dass auch die generierte magnetoelastische Spannung  $U_{ME}$  in ihrem Verlauf, abhängig von der Richtung des Magnetfeldes und der Vorgeschichte des Feldes, aufgrund der unterschiedlichen Anstiege eine unterschiedliche Höhe zeigen wird. Als Ursache kann das Phänomen der Domänenblockung gesehen werden, das auftritt, wenn eine Magnetisierung in Richtung der harten Achse erfolgt. Aufgehoben wird die Blockung, wenn das Feld die Polarität bei vorhergehender Sättigung wechselt [Hube98]. Dies äußert sich ebenfalls in der Domänenstruktur (siehe Abb. 4.4 (b) und (c)). Im geblockten Zustand sind die Domänen deutlich schmaler und somit unbeweglicher als im ungeblockten Zustand.

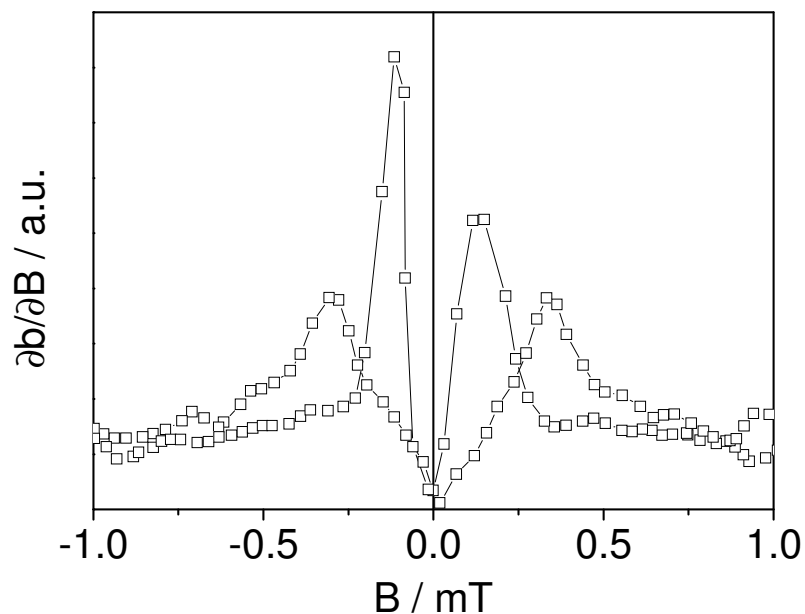


Abb. 4.5: Ableitung des magnetoelastischen Koeffizienten  $b$  nach dem Feld  $B$   $\partial b / \partial B$  der Messkurve aus Abb. 4.2 (b).



### 4.3 Bleifreie Ferroelektrika auf Basis von $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ (BCZT)

#### 4.3.1 BCZT-Volumenproben

Die Herstellung von BCZT-Schichten durch gepulste Laserabscheidung erfordert die Herstellung von keramischen Volumenproben. Diese werden in der PLD-Anlage als Targetmaterial verwendet. Dies bedingt, dass die gesinterten Volumenproben in der erforderlichen Stöchiometrie vorliegen. Hierfür wurden die Ausgangsmaterialien  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  entsprechend der Stöchiometrie der Verbindungen gemischt und kalziniert (s. a. Abschnitt 3.1.1). Abb. 4.6(a) zeigt das Röntgendiffraktogramm des bei 1300 °C für 5 h kalzinierten Pulvers.

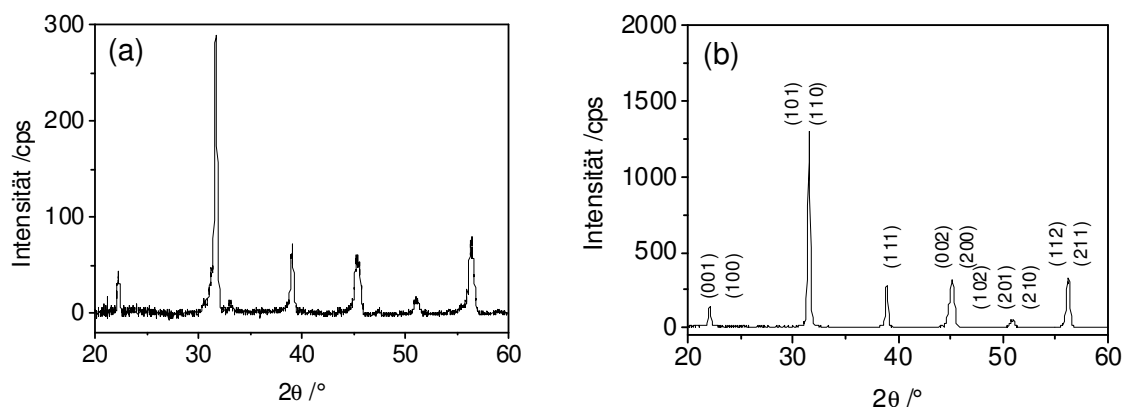
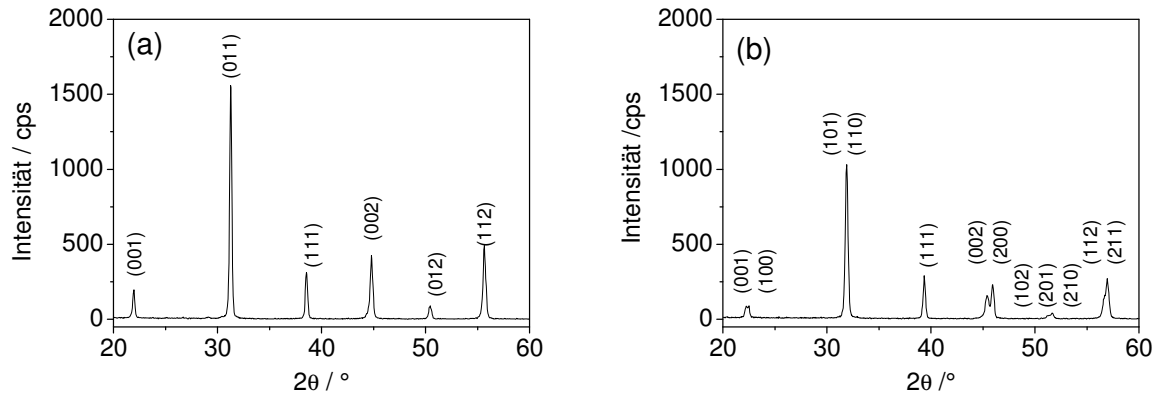


Abb. 4.6: XRD-Diffraktogramme von (a) bei 1300 °C kalziniertem BCZT-Pulver und (b) einer bei 1500 °C gesinterten BCZT-Volumenproben.

Hierbei wird ersichtlich, dass bereits das kalzinierte Pulver in der erforderlichen perowskitischen Phase vorliegt. Zweitphasen, wie von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen, sind nicht beobachtbar. Die in Form einer runden Scheibe verpressten Pulver wurden bei 1500 °C für 3 h gesintert. Die nach dem Pressen ca. 25 mm im Durchmesser großen Proben sind nach dem Sintern deutlich auf ca. 20 mm geschrumpft. Das XRD-Diffraktogramm einer solchen gesinterten Probe zeigt Abb. 4.6 (b). Auch in diesem Fall erhält man eine einphasige perowskitische Verbindung. Des Weiteren wurden ebenfalls die beiden Randkomponenten in Form von gesinterten Scheiben hergestellt. Hierbei wurde analog zu der Synthese der BCZT-

Pulver vorgegangen. Die XRD-Diffraktogramme der gesinterten BZT- und BCT-Proben zeigt Abb. 4.7 (a) und (b).

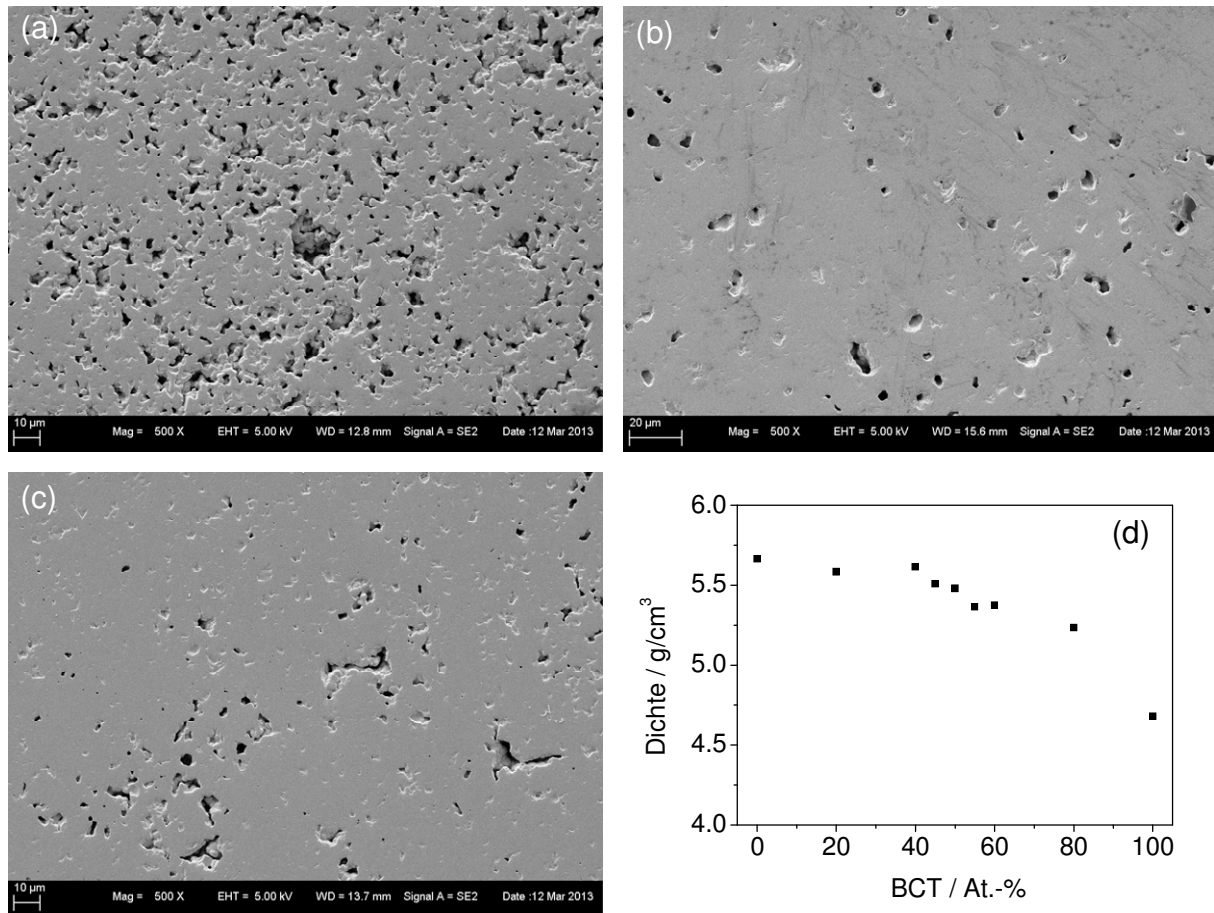


**Abb. 4.7:** XRD Diffraktogramme von (a) einer bei 1500 °C gesinterten BZT-Volumenprobe und (b) einer bei 1500 °C gesinterten BCT-Volumenprobe.

Auch hier wird aus den Diffraktogrammen die erfolgreiche Synthese der einphasigen perowskitischen Verbindungen ersichtlich. Weiterhin wird aus den Diffraktogrammen der beiden Komponenten der tetragonale Kristallaufbau von BCT gegenüber der kubischen Symmetrie von BZT an dem deutlichen Vorhandensein des (002)-(200) Doppelpeaks ersichtlich.

An geschliffenen und polierten Oberflächen dieser drei gesinterten Volumenproben wurde im REM die Qualität der Sinterung bewertet (siehe Abb. 4.8 (a), (b) und (c)). Es zeigte sich, dass bis auf die BCT-Probe, die BCZT- und BZT-Probe nahezu dicht gesintert waren. Im Gegensatz hierzu wies die BCT-Probe eine höhere Porosität auf. Ebenso wies die ermittelte Dichte der BCT-Probe einen deutlich geringen Wert auf. Die ermittelten Dichten von ausgewählten Zusammensetzungen im System BZT-BCT zeigt Abb. 4.8 (d). Hier wird ersichtlich, dass bereits kleine Gehalte an BZT (hier:  $\geq 20$  At.-%) zu einer deutlich höheren Sinterdichte führen. Als Schlussfolgerung kann an dieser Stelle gezogen werden, dass der Zusatz von Zr die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht und so dichter gesinterte Proben entstehen. Dieses Verhalten konnte auch durch Untersuchungen von Wu et al. an gesinterten Proben der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  gezeigt werden. Sie variierten den Zr-Gehalt im Bereich zwischen 0-20 At.-% und konnten ebenfalls einen Zusammenhang zwischen erhöhtem Zr-Gehalt und zunehmender Dichte verbunden mit einer Kornvergrößerung des Gefüges zeigen [Wu11].

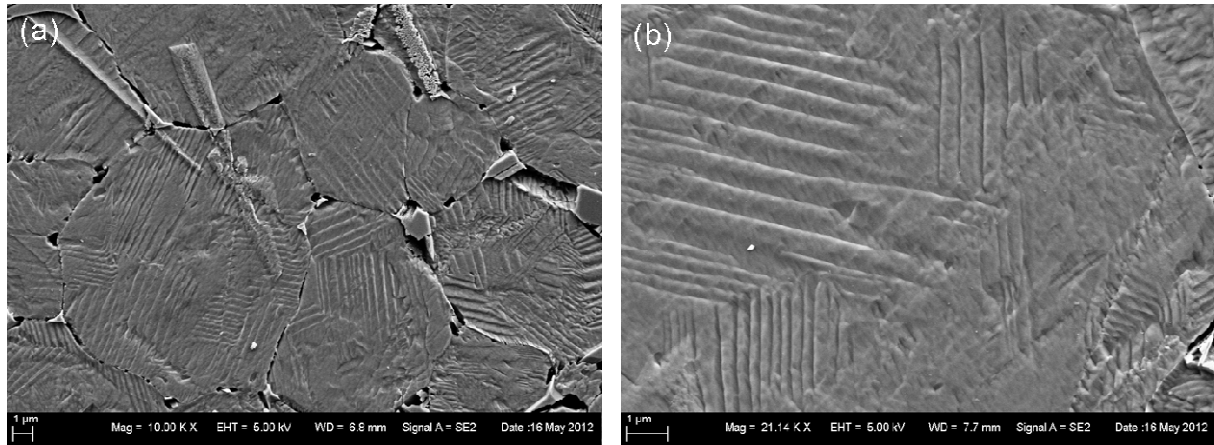
Ausgehend von einer aus Röntgendaten gewonnen theoretischen Dichte von BCZT von  $5,678 \text{ g/cm}^3$  [Wang11a] kann hier eine relative Dichte für diese Verbindung nach der Sinterung von 96,5 % bestimmt werden.



**Abb. 4.8:** REM-Aufnahmen der gesinterten Volumenproben von (a) BCT, (b) BCZT, (c) BZT und (d) die ermittelten Dichten.

Ein besonderes Kennzeichen von ferroelektrischen Materialien ist das Vorhandensein von ferroelektrischen Domänen [Jaff71]. Im Falle von BTO und auf BTO basierenden Materialien können diese relativ leicht durch ein chemisches Anätzen einer geschliffenen und polierten Oberfläche mit einer ein paar Tropfen konzentrierter Fluorwasserstoffsäure enthaltenden Chlorwasserstoffsäure (Konzentration: 20 Ma.-%) sichtbar gemacht werden [Kule56] [Rado08]. Diese Methode wurde genutzt um die Domänenstruktur einer BCZT-Volumenprobe sichtbar zu machen (siehe Abb. 4.9). Keramiken aus  $\text{BaTiO}_3$  zeigen in der tetragonalen Phase zwei Arten von Domänenwänden. Einerseits werden  $180^\circ$  und andererseits  $90^\circ$  Wände beobachtet [Moul03]. In Verbindungen mit einer Zusammensetzung an der

morphotropen Phasengrenze wie PZT beobachtet man neben  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Domänen noch  $71^\circ$  und  $109^\circ$  Domänen. Sie haben ihren Ursprung in der Existenz der rhomboedrischen Phase, die im Bereich der morphotropen Phasengrenze mit der tetragonalen Phase koexistiert. Im Falle von BCZT mit der hier diskutierten Zusammensetzung existieren auch zwei Phasen im Bereich der morphotropen Phasengrenze. Somit sollten auch hier Domänen der rhomboedrischen und tetragonalen Phase existieren.



**Abb. 4.9:** (a) und (b) REM-Aufnahmen bei unterschiedlicher Vergrößerung einer geätzten Oberfläche von BCZT.

Anhand der gewonnen Röntgendaten wurden auch die Gitterparameter der einzelnen Verbindungen im System BCT-BZT ermittelt. Laut dem von Liu et al. aufgestellten Phasendiagramm des Systems  $x\text{BCT}-(1-x)\text{BZT}$  beobachtet man im Bereich zwischen  $x=1$  bis  $x=0,5$  bei Raumtemperatur die ferroelektrische tetragonale Phase [Liu09]. Bei Zr-reichen Verbindungen ( $x < 0,5$ ) wird die rhomboedrische Phase beobachtet mit einem Winkel nahe  $90^\circ$  (rhomboedrisches BCZT  $\alpha = 89,88^\circ$ , [Liu09]). Röntgenographisch kann diese somit als pseudokubisch angesehen und auch so behandelt werden. Abb. 4.10 (a) – (c) zeigt die (002)/(200)-Peaks von BCT, BCZT und den (200-Peak) von BZT. Anhand der aus der Peakentfaltung gewonnen Peaklage wurden die entsprechenden Gitterparameter berechnet. Diese gewonnen Gitterparameter und Daten von weiteren untersuchten Zusammensetzungen im System  $x\text{BCT}-(1-x)\text{BZT}$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,45; 0,55; 0,6; 0,8$ ) zeigt Abb. 4.10 (d). Es zeigt die Gitterparameter der vorliegenden Studie im Vergleich zu Daten von Keeble et al. [Keeb13]. Allerdings sind diese Daten bei erhöhter Temperatur ( $30^\circ\text{C}$ ) außerhalb des gefundenen monoklinen Phasenbereichs genutzt worden. Dennoch zeigen die gemessenen Gitterparameter eine sehr gute Übereinstimmung der Daten mit den Angaben von Keeble et al. [Keeb13].

Auch der hier bestimmte Wert des  $c/a$ - Verhältnisses von 1,004 für BCZT ist in guter Übereinstimmung mit dem von Liu et al. angegebenen Verhältnis von  $c/a=1,005$  [Liu09].

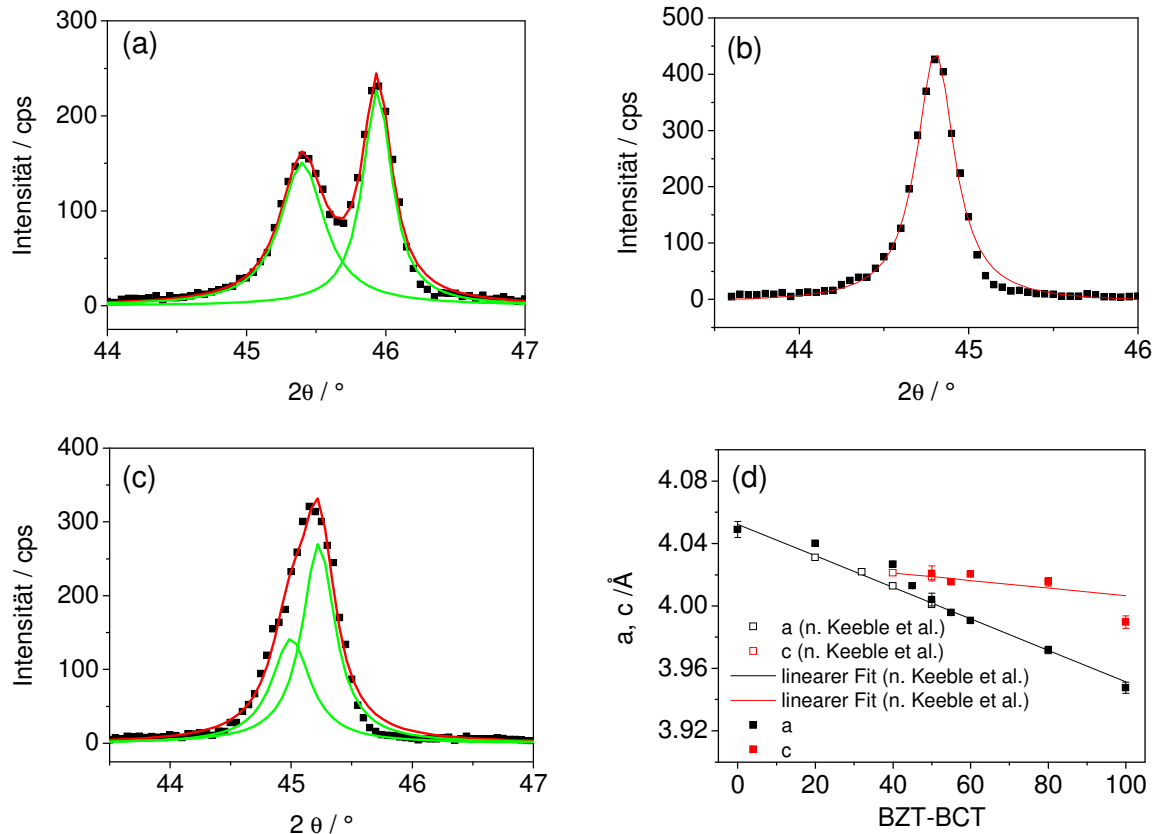
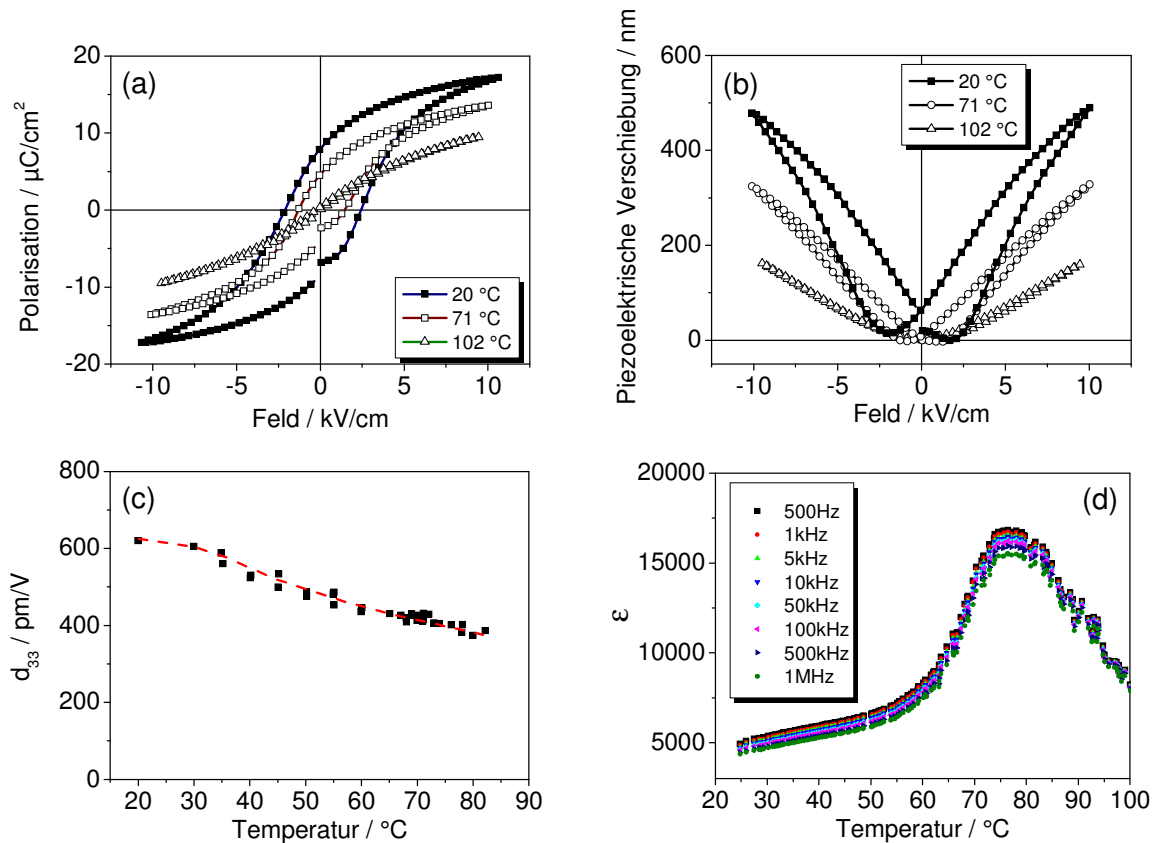


Abb. 4.10: Röntgendiffraktogramme des (a) (002)/(200)-Peaks von BCT, (b) (200)-Peaks von BZT, (c) (002)/(200)-Peaks von BCZT und (d) Gitterparameter im System  $x\text{BCT}-(1-x)\text{BZT}$ . Die offenen Symbole sind Daten nach Keeble et al. [Keeb13] und die Geraden zeigen die lineare Regression durch diese Daten. Die geschlossenen Symbole zeigen die hier gewonnenen Daten.

Die di- und piezoelektrischen Eigenschaften wurden an weniger als 1 mm dicken und ca. 6 mm im Durchmesser großen, an den Stirnseiten metallisierten Scheiben vorgenommen. Die Herstellung der BCZT-Proben erfolgte analog zu den größeren gesinterten Scheiben. Die Großsignalmessung der di- und piezoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur wurde von Herrn Roland Kessels von der Firma Aicacct mit einem Piezoelectric Evaluation System (aixPES) durchgeführt. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur bildet Abb. 4.11 (d) und zeigt die für Ferroelektrika typische Abhängigkeit ab. Bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 1000 Hz beträgt die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  ca. 4500. In der Literatur werden für die Dielektrizitätskonstante Werte zwischen 3020 [Liu09] und 4800 [Li10a] für BCZT angegeben. Wird die Temperatur erhöht, steigt ebenfalls

die Dielektrizitätskonstante bis zum Erreichen eines relativ breiten Maximums, das den Übergang vom ferroelektrischen Zustand in den paraelektrischen Zustand darstellt. Somit zeigt es die Curietemperatur  $T_C$ , die bei ca. 77 °C liegt, wie der Abb. 4.11 (d) zu entnehmen ist. Für die  $T_C$  gab Liu et al. einen Wert von 93 °C [Liu09] und Li et al. ca. 70 °C [Li10a] an.



**Abb. 4.11: Di- und piezoelektrische Eigenschaften von BCZT Volumenproben. (a) ferroelektrische Hysterese bei unterschiedlichen Temperaturen, (b) piezoelektrische Verschiebung bei unterschiedlichen Temperaturen, (c) piezoelektrischer Koeffizient in Abhängigkeit der Temperatur und (d) Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit der Temperatur.**

Die Großsignalmessung der ferroelektrischen Hysterese und der piezoelektrischen Eigenschaften zeigt Abb. 4.11(a) und (b) bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Koerzitivfeld und die remanente Polarisation, Werte die anhand der ferroelektrischen Hysterese gewonnen wurden (siehe Abb. 4.11 (a)), betragen 2,3  $\text{kV}/\text{cm}$  bzw. 8,3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Mit steigender Temperatur sinken die Polarisation, die Remanenz und das Koerzitivfeld. Oberhalb der Curietemperatur wird im Falle der ferroelektrischen Hysterese ein paraelektrisches Verhalten beobachtet (siehe Abb. 4.11 (a), Kurve bei 102 °C).

Anhand des Anstieges der piezoelektrischen Verschiebung in Abhängigkeit der angelegten Spannung (siehe Abb. 4.11 (b)) konnte ein piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33}$  bei Raumtemperatur von 620 pm/V ermittelt werden. Dieser Wert korreliert mit den Angaben in der Literatur. So fand Liu et al. ein  $d_{33}$  von 560 pC/N bis 640 pC/N [Liu09]. Xue et al. gab ein  $d_{33}$  von 546 pC/N [Xue11] für die Verbindung 50BCT-BZT an und Wu et al., welche systematisch den Einfluss des Zr-Gehaltes im System  $(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  untersuchten, fanden bei einem Zr-Gehalt von  $x=0,1$  ein Maximum des piezoelektrischen Koeffizienten mit einem  $d_{33}$  von 423 pC/N [Wu12]. Ebenfalls zeigten Untersuchungen im System  $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$  ein Maximum des piezoelektrischen Koeffizienten bei  $x=0,16$  (der hier besprochenen Zusammensetzung von  $x=0,15$  sehr nahe kommt) mit einem  $d_{33}$  von 328 pC/N [Li10c]. Zusammenfassend bewertet bewegt sich der piezoelektrische Koeffizient laut den Literaturangaben der Verbindung BCZT in einem Bereich zwischen 328 pC/N und 640 pC/N. Dieser hohe Wert wird mit der Existenz einer morphotropen Phasengrenze und dem Vorhandensein eines Tripelpunktes erklärt [Lui09]. Mit steigender Temperatur verringert sich der piezoelektrische Koeffizient (Abb. 4.11 (c)) und oberhalb der Curietemperatur, im paraelektrischen Bereich, wird nur noch ein elektrostriktives Verhalten beobachtet (siehe Abb. 4.11 (b), Kurve bei 102 °C). Das temperaturabhängige Verhalten des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  wurde auch bei Untersuchungen von Xue et al. beobachtet [Xue11]. Sie bestimmten den  $d_{33}$ -Wert in einem Temperaturbereich von -50 °C bis 60 °C und beobachteten ein ausgeprägtes Maximum im Bereich der Raumtemperatur. Bestätigung finden diese Beobachtungen durch Gao et al. [Gao11]. Oberhalb der Raumtemperatur nimmt der  $d_{33}$ -Wert ab, was durch Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch bestätigt wurde (siehe Abb. 4.11 (c)). Abgerundet wird das Bild durch Untersuchungen von Damjanovic et al. Hier wurden die piezoelektrischen Eigenschaften bis Temperaturen oberhalb der tetragonalen – kubischen Umwandlung durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurden zwei Maxima gefunden, eines bei Raumtemperatur und ein um ca. Faktor zwei geringeres bei Erreichen der Curietemperatur [Damj12]. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu PZT-Keramiken mit einer Zusammensetzung entsprechend der morphotropen Phasengrenze. Die Temperaturabhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten wurde an PZT-Keramiken mit einer Zusammensetzung an der morphotropen Phasengrenze durch Hooker et al. untersucht. Sie zeigten, dass die piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  und  $d_{31}$  bis zum Erreichen der Curietemperatur  $T_c$  monoton ansteigen und

im Bereich der Curietemperatur ein Maximum zeigen [Hook98]. Im Fall von BCT-BZT, das ebenfalls eine morphotrope Phasengrenze besitzt [Lui09], [Keeb13], wird das Maximum bei einer Temperatur fern ab der Curietemperatur erreicht. Erklärbar wird dies durch den Verlauf der morphotropen Phasengrenze. Im System BCT-BZT ist sie verkippt, im Gegensatz zur senkrecht und somit von der Zusammensetzung unabhängig verlaufenden bei PZT. Die Phasengrenze zeigt so eine Temperaturabhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Verbindung BCZT kreuzt die morphotrope Grenze somit beim Erwärmen einmal bei Raumtemperatur, womit das beobachtete Maximum der piezoelektrischen Konstanten auch exakt bei Raumtemperatur zu finden ist.

An dieser Stelle sollte das Phänomen der verkippten morphotropen Phasengrenze im Vergleich zu einer polymorphen Phasengrenze diskutiert werden. BTO zeigt verschiedene Phasenwechsel, unter anderem einen Übergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Phase. Dieser Übergang findet bei einer Temperatur von ca. 0 °C statt. Im Übergangsbereich nehmen die di- und piezoelektrischen Eigenschaften Extremwerte an [Moul0390]. Durch Dotieren von BTO mit Ca und Zr kann diese Übergangstemperatur in den Bereich der Raumtemperatur erhöht werden. So zeigte Li et al., dass im System  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$  bei einem  $x=0,01$  der Übergang orthorhombisch – tetragonal bei ca 37 °C stattfindet. Bei dieser Zusammensetzung betrug die Curietemperatur 115 °C und bei Raumtemperatur wurde ein piezoelektrischer Koeffizient von  $d_{33}=375$  pC/N bestimmt [Li10b]. Dasselbe Phänomen wird in dem System  $(\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ausgenutzt. Bei einem  $x=0,04$  ist die polymorphe Umwandlung orthorhombisch – tetragonal bei Raumtemperatur und ein  $d_{33}=338$  pC/N wurde bestimmt [Zhan10]. Als letztes Beispiel sei  $(\text{Ba}_{0,93}\text{Ca}_{0,07})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$  genannt. Hier wurden ein piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33}=387$  pC/N und eine Curietemperatur von 108 °C bestimmt [Li11]. Die genannten Beispiele zeigen, dass mit einem Verschieben des polymorphen Phasenwechsels, hier orthorhombisch – tetragonal, piezoelektrische Koeffizienten bei Raumtemperatur erreicht werden können, die höher sind als bei undotierten PZT mit einem  $d_{33}=223$  pC/N [Jaff71]. Allerdings, und das stellt eine Gemeinsamkeit mit BCZT dar, wird das Maximum des piezoelektrischen Koeffizienten nur in einem kleinen Temperaturintervall bei Raumtemperatur gefunden. Dies steht in einem starken Kontrast zu PZT. Ebenfalls limitiert die geringe Curietemperatur von BCZT die Einsatzmöglichkeiten. Allerdings zeigt BCZT bisher nicht gekannte piezoelektrische Eigenschaften. Liu et al. sehen als Grund die morphotrope Phasengrenze verbunden mit dem Auftreten eines Tripelpunkts [Liu09]. Porta et al. verglichen durch Modellrechnungen einen



senkrechten und einen verkippten Verlauf einer morphotropen Phasengrenze [Port11]. Sie konnten zeigen, dass im Falle einer senkrechten MPB die Höhe der Polarisation kontinuierlich über die Phasengrenze verläuft. Sie verläuft diskontinuierlich im Falle einer verkippten MPB.

Des Weiteren untersuchten Xue et al. ein ähnliches System zu BCT-BZT. Sie verglichen  $Ba(SnTi)O_3 - x(BaCa)TiO_3$ , das auch eine Phasengrenze mit einem rhomboedrischen – tetragonalen Koexistenzgebiet (r-t) bei einem  $x=0,3$  hat, mit  $Ba(Sn_xTi_{1-x})O_3$ , das eine orthorhombische – tetragonale polymorphe Phasengrenze (o-t) bei  $x=0,01$  zeigt. Bei beiden Systemen wird ein Maximum der piezoelektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur gefunden. Allerdings ist der piezoelektrische Koeffizient mit  $d_{33} = 530 \text{ pC/N}$  im Falle des r-t-Überganges deutlich größer als bei dem o-t-Übergang mit einem  $d_{33} = 145 \text{ pC/N}$ . Die Autoren schlussfolgerten, dass bei einem r-t-Übergang im Gegensatz zu einem o-t-Übergang eine geringere Anisotropie der Polarisation, ein höherer Beitrag der Domänenwände und eine erhöhte Nachgiebigkeit des Gitters vorliegen [Xue12].

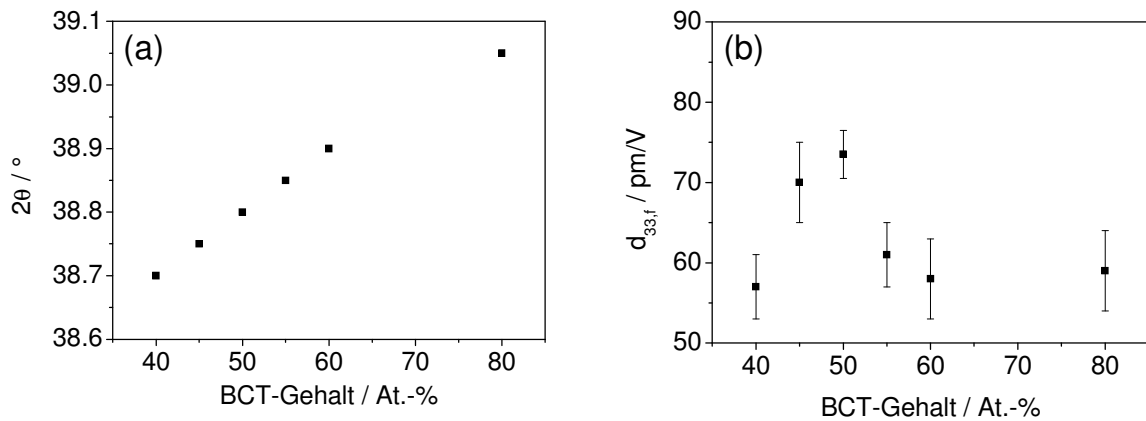
### 4.3.2 BCZT-Schichten

In dem vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Volumenproben hinsichtlich ihrer kristallographischen Phase, ihrer Struktur und ihrer di- und piezoelektrischen Eigenschaften als Targetmaterial zur Herstellung von Schichten in einer PLD-Anlage genutzt werden können.

#### *Einfluss der Zusammensetzung*

Um den Einfluss der Zusammensetzung auf die Eigenschaften der BCZT-Schichten zu verifizieren, wurden Schichten mit verschiedenen Zusammensetzungen im System xBCT-BZT ( $x=1$  bis  $x=0,4$ ) hergestellt. Es wurden somit nur Schichten hergestellt, die laut Phasendiagramm ferroelektrisch sind. Die Schichten wurden auf platinieren Si-Wafern (Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si) unter identischen Bedingungen abgeschieden. Die Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si-Substrate wurden durch Verdampfen von Pt hergestellt und freundlicherweise vom Institut für Siliziumforschung (ISIT) bereitgestellt. Die Abscheidetemperatur der xBCT-BZT-Schichten betrug 800 °C, der Sauerstoffpartialdruck 0,16 mbar, die Laserenergie 350 mJ und die Abscheiderate 10 Hz. Der Abstand Substrat-Target wurde bei diesen Experimenten mit 45

mm konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen konnten mit 6000 Pulsen, einer Abscheidefrequenz von 10 Hz ca. und einer Temperatur von 750 °C 1 µm dicke Schichten hergestellt werden. Die Schichten kristallisieren in einer bevorzugten (111)-Orientierung (vergleiche Abschnitt: *Schichten auf unterschiedlichen Substraten im Vergleich*). Anhand der Lage der individuellen (111)-Peaks der Schichten wird die Umsetzung der Implementierung der unterschiedlichen Zusammensetzungen deutlich (siehe Abb. 4.12 (a)). Die unterschiedlichen Zusammensetzungen führen aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien der Elemente zu unterschiedlichen Gitterabständen, und somit zu unterschiedlichen Peaklagen im Röntgendiffraktogramm.



**Abb. 4.12:** Einfluss der Zusammensetzung auf die (a) strukturellen und (b) piezoelektrischen Eigenschaften. Die Schichten wurden auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si hergestellt (Pt hergestellt durch verdampfen, ISIT).

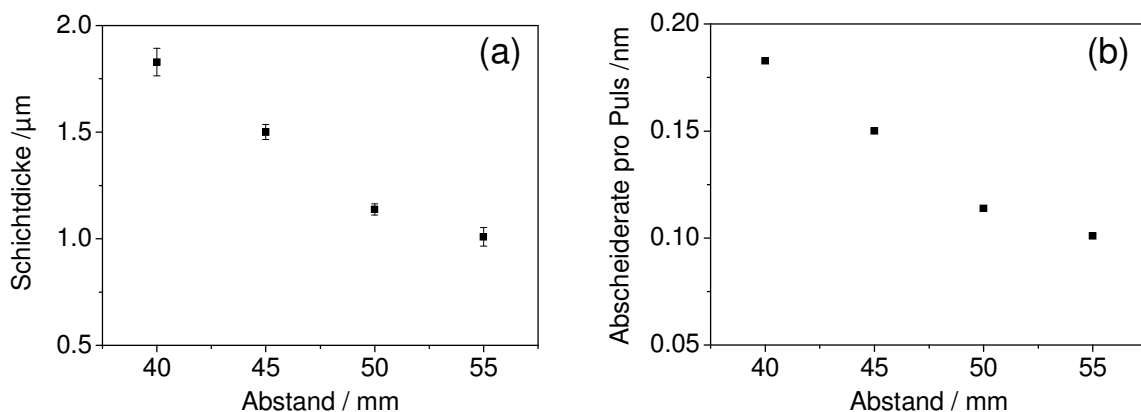
Des Weiteren wurde der effektive piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  abhängig von der Zusammensetzung der Schichten ermittelt (siehe Abb. 4.12 (b)). Bei der Zusammensetzung 0,5BCT-BZT wird bei den Schichten der höchste piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  gemessen. Dies ist dieselbe Zusammensetzung, bei der auch bei den gesinterten Volumenproben die höchsten piezoelektrischen Koeffizienten bestimmt werden [Liu09]. Dies bedeutet allerdings auch, wenn das Phasendiagramm BCT-BZT mit seiner gekippten morphotropen Phasengrenze [Liu09], [Keeb13] Gültigkeit im Schichtsystem hat, dass im Falle von Schichten das Maximum der piezoelektrischen Eigenschaften nur in einem schmalen Temperaturbereich, hier Raumtemperatur, beobachtet wird. Der Grund wäre derselbe wie bei den Volumenproben. Bei der Zusammensetzung 0,5BCT-BZT wird temperaturabhängig die morphotrope Phasengrenze nur bei einer Temperatur gekreuzt. Ober-

und unterhalb dieser Temperatur befindet sich die Verbindung außerhalb dieser Phasengrenze. Im Weiteren wird die Zusammensetzung 0,5BCT-BZT als BCZT bezeichnet.

##### ***Einfluss der Abscheideparameter***

Der Einfluss der Abscheideparameter, wie der Abstand Substrat-Target, der Kammerdruck, die Substrattemperatur oder die Abscheidefrequenz bei der gepulsten Laserabscheidung auf die di- und piezoelektrischen Eigenschaften von ferroelektrischen Schichten ist, wie bereits in Kapitel 2.2.3.1 gezeigt, immens [Galc11], [Ohni08], [Kaki04], [Pham04].

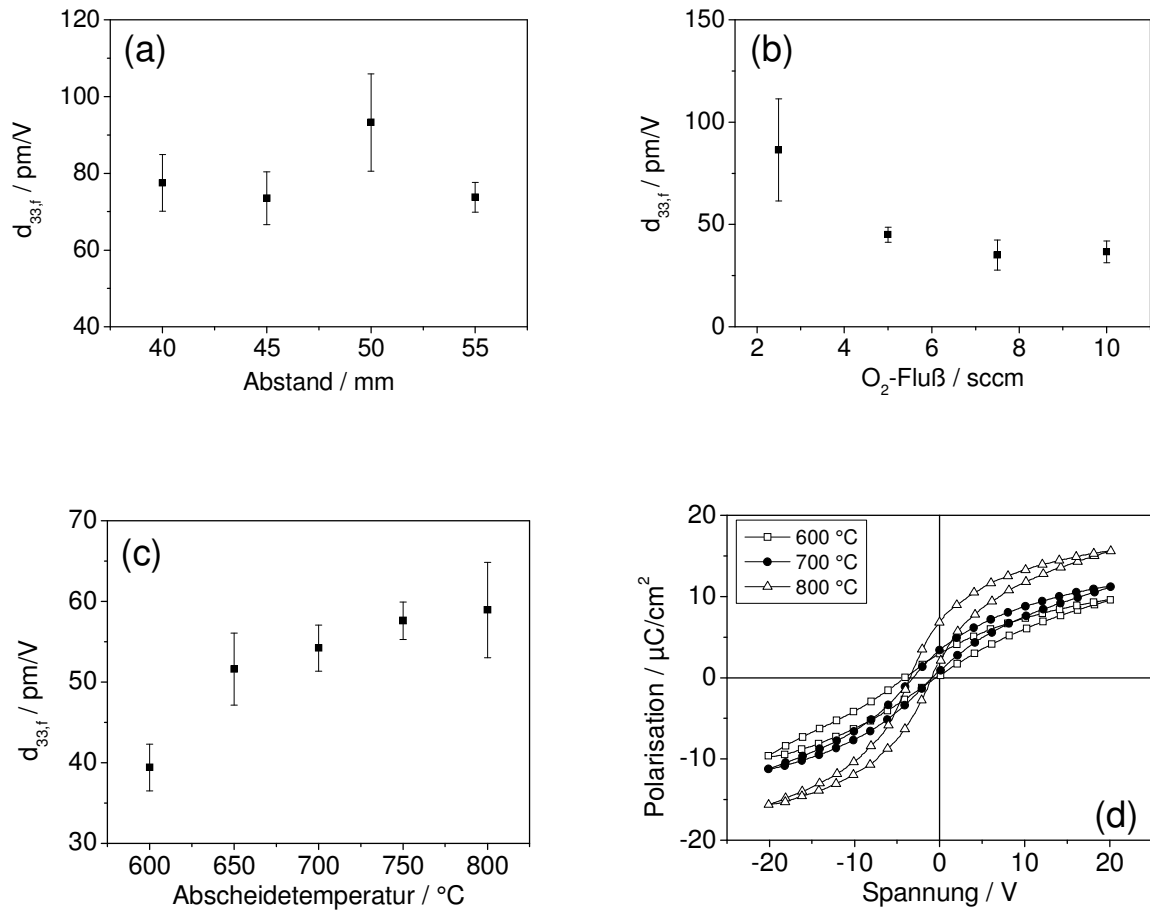
Zu Beginn wurden die Herstellungsparameter der BCZT-Schichten untersucht. Die verschiedenen möglichen Parameter, wie der Abstand Target-Substrat, die Abscheidetemperatur, der Sauerstoffpartialdruck der Kammer oder die Abscheidefrequenz wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Struktur und die di- und piezoelektrischen Eigenschaften hin untersucht. Parameter, wie die Laserenergie (350 mJ), die Abkühlgeschwindigkeit (10 K/min) oder der Sauerstoffpartialdruck während der Abkühlung (3 mbar), blieben bei allen Experimenten gleich. Als Substrate für diese Experimente dienten auch bei diesen Experimenten durch Verdampfung hergestellte plattinierte Wafer (ISIT).



**Abb. 4.13:** Schichten mit 10000 Pulsen, 10Hz, 350 mJ, 0,16 mbar  $\text{O}_2$ , 800  $^\circ\text{C}$ , Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (ISIT) (a) Abhängigkeit der Schichtdicke vom Abstand Substrat-Target und (b) resultierende Abscheiderate in Abhängigkeit des Abstands Substrat-Target.

Abb. 4.13 (a) zeigt die gemessenen Schichtdicken von BCZT-Schichten in Abhängigkeit des Substrat-Target-Abstands und in (b) die hiervon bestimmten Abscheideraten. Bei einem Abstand von 40 mm beträgt die Abscheiderate 1,8  $\text{\AA}/\text{Puls}$  so dass bei 10000 Pulsen eine Schichtdicke von 1,8  $\mu\text{m}$  bestimmt wurde. Wird der Abstand auf 55 mm erhöht halbiert sich

die Abscheiderate nahezu und eine Schichtdicke von ca. 1  $\mu\text{m}$  resultiert. Somit wird ersichtlich, dass mit steigendem Abstand vom Target die Schichtdicken und so die Abscheideraten abnehmen. Dieser Einfluss ist nicht allzu überraschend, da die Größe des Wechselwirkungsvolumens bei konstantem Gasfluss und Laserenergie gleich bleibt und so mit steigendem Abstand weniger Material das Substrat erreicht.



**Abb. 4.14: Piezo- und dielektrische Eigenschaften von BCZT-Schichten.** (a) Effektiver piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33,f}$  in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während der Abscheidung, Substrat Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (ISIT), Abscheidetemperatur 750  $^\circ\text{C}$ , Abstand 45 mm, 6000 Pulse, 10 Hz. (b) Effektiver piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33,f}$  in Abhängigkeit des Abstandes Substrat-Target, Substrat Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (ISIT), Abscheidetemperatur 800  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ -Partialdruck 0,16 mbar, 10000 Pulse, 10 Hz. (c) Effektiver piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33,f}$  in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur, Substrat Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (ISIT), Abstand 45 mm,  $\text{O}_2$ -Partialdruck 0,16 mbar, 10000 Pulse, 10 Hz. (d) Ferroelektrische Hysterese bei unterschiedlichen Abscheidetemperaturen. Abscheideparameter wie bei (c).

Galca et al. fanden in ihren Untersuchungen zum Einfluss des Substrat-Target-Abstands an PZT-Schichten noch einen weiteren Einfluss. Sie schlussfolgerten anhand ihrer Ergebnisse, dass bei kleinen Abständen nicht nur mehr Material das Substrat erreicht sondern auch die Anzahl der Keime zunimmt, was eine feinkörnigere und glattere Schicht zur Folge hat. Bei größeren Abständen nimmt die Anzahl der Keime ab, die Korngröße und der Grad der Orientierung der Schicht steigt [Galc11]. Allerdings wurde hier an den untersuchten BCZT-Schichten kein dementsprechender Einfluss gefunden. So konnte beispielsweise keine Abhängigkeit der Halbwertsbreite des BCZT (111)-Peaks, der ein Hinweis für den Grad der Orientierung einer Schicht wäre, von dem Target-Substrat-Abstand gefunden werden. Genauso wenig konnte ein Zusammenhang zwischen dem Abstand und der Oberflächenrauigkeit gefunden werden. Allerdings konnte ein Zusammenhang zwischen dem effektiven piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  und dem Substrat-Target-Abstand festgestellt werden (siehe Abb. 4.14 (a)). Hierbei wird deutlich, dass bei einem Abstand von 50 mm ein Maximum des piezoelektrischen Koeffizienten erreicht wird. Dies legt nahe, dass bei diesem Abstand ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Keimbildung und Keimwachstum existiert [Galc11] und so zu einem Optimum der piezoelektrischen Eigenschaften führt. Abb. 4.14 (b) zeigt einen weiteren Abscheideparameter, den  $O_2$ -Fluss, in Abhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  der untersuchten BCZT-Schichten. Hierbei zeigte sich, dass bei niedrigen Flüssen und somit geringen  $O_2$ -Partialdrücken, ein relativ hoher piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  bestimmt werden konnte. Allerdings zeigen die Hysteresen von Schichten, die unter diesen Bedingungen hergestellt worden sind, eine von hohen Leckströmen herrührende Charakteristik, so dass die Hysteresen eher eine Artefaktmessung darstellen als eine reale ferroelektrische Hysterese [Scot08]. Der Grund für die hohen Leckströme könnten Sauerstoffleerstellen sein, die aufgrund des niedrigen Sauerstoffpartialdrucks während der Abscheidung entstehen. Dem Prozessgas  $O_2$  fallen zwei Aufgaben während der Abscheidung zu. Zum einen soll das Prozessgas die Kinetik des Wechselwirkungsvolumens beeinflussen [Hubl94]. Zum anderen wird speziell bei der Abscheidung von oxidkeramischen Verbindungen ein hinreichendes Oxidationsmittel in Form von Sauerstoff benötigt [Kreb03]. Ab einem  $O_2$ -Fluss von 5 sscm, hierbei beträgt der Kammerdruck 0,16 mbar, scheint dies in ausreichender Form verwirklicht zu sein. Eine weitere Erhöhung des  $O_2$ -Partialdruckes bewirkt keine Veränderung hinsichtlich der piezoelektrischen Eigenschaften. Abb. 4.14 (c) und (d) zeigt die Abhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  und der ferroelektrischen Hysterese von der

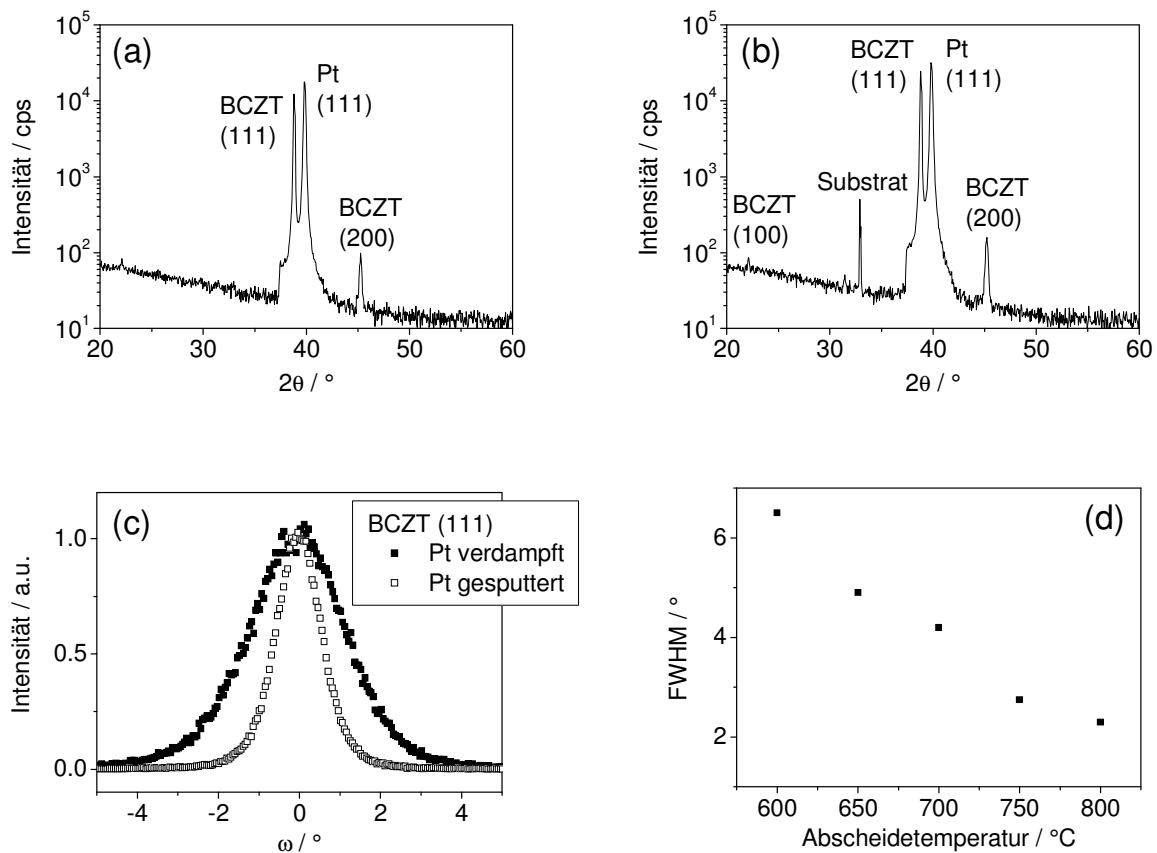
Abscheidetemperatur. Mit der Erhöhung der Abscheidetemperatur geht eine Verbesserung der piezoelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften einher. Der Grund ist, dass durch die erhöhte Temperatur eine höhere Diffusionsrate der Teilchen auf dem Substrat möglich ist. Dies führt zu einer erhöhten Kristallinität und einem verbesserten Orientierungsgrad (siehe folgender Abschnitt) und somit auch zu verbesserten Eigenschaften der Schichten. Anhand Abb. 4.14 (d) wird allerdings auch das Phänomen des sogenannten Imprints deutlich. Das Kennzeichen dieses Verhaltens ist die Bevorzugung eines Polarisationszustands über andere. Dies führt zu einer Verlagerung der Charakteristik der Feldabhängigkeit der ferro- und piezoelektrischen Eigenschaften [Abt92] (vergleiche Abb. 4.17 (d) und Abb. 4.18 (c) und (d)). Ursächlich verantwortlich ist hierfür ein Gradient von Sauerstoffionenfehlstellen, welcher während der Herstellung entstehen kann. So wurde bei Untersuchungen an bleihaltigen Perowskiten beobachtet, dass eine Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks während der Abscheidung zu einer Erhöhung des Effekts des Imprints führt [Lee95], [Pike95].

#### ***Schichten auf unterschiedlichen Substraten im Vergleich***

Als Substrat für die Schichten wurden verschiedene platiniierte Substrate getestet. Zum Einen wurde ein nicht kommerzielles Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si-Substrat vom Institut für Siliziumforschung Itzehoe (ISIT) verwendet, dieses wird durch Verdampfen von Pt hergestellt, zum Anderen wurden durch den Autor durch Sputterdeposition hergestellte platiniierte Substrate verwendet. Beide getesteten Substrate wiesen eine ausschließliche (111)-Orientierung der Pt-Schicht auf. Der Unterschied bestand in der Halbwertsbreite (FWHM) des Pt (111)-Reflexes (siehe Tabelle 4.1), der durch die Messung der Rockingkurve bestimmt wurde. Auf diesen Substraten wurden BCZT-Schichten unter identischen Bedingungen aufgebracht.

Die XRD-Diffraktogramme dieser Schichten zeigt Abb. 4.15 (a) und (b). Hierbei zeigen sich keine großen Unterschiede. Auf beiden Substraten zeigt sich eine klare (111)-Orientierung der BCZT-Schichten. Weitere kristallographische Richtungen können in den Diffraktogrammen ebenfalls identifiziert werden, sind aber hinsichtlich der Intensität stark in den Hintergrund gedrängt. Die starke (111)-Orientierung wurde auch bei BTO-Schichten beobachtet, die mittels gepulster Laserabscheidung auf orientierten Pt-Schichten abgeschieden worden sind [Yang10]. Der Grund hierfür ist die geringe Fehlpassung des kubischen Pt ( $a=3,924 \text{ \AA}$ , [Izyu07], [Nort04]) und des tetragonalen BTO ( $a=3,984 \text{ \AA}$ ,  $c=4,029 \text{ \AA}$ , [Nort04]). Da BCZT

in der tetragonalen Phase mit  $a=4,007 \text{ \AA}$  und  $c=4,025 \text{ \AA}$  [Liu2009] nur geringfügig abweichende Werte aufweist, sollte auch hier eine (111)-orientierte Pt-Schicht zu einer (111)-orientierten BCZT-Schicht führen. Dass dies von Vorteil ist, zeigen Berechnungen, die gezeigt haben, dass eine (111)-Orientierung bei BTO-Schichten hinsichtlich eines maximalen piezoelektrischen Koeffizienten die favorisierte Orientierung ist. [Davi07], [Ouya06a]. Da es sich bei BCZT um eine auf BTO basierende Verbindung handelt, sollten diese Schlussfolgerungen auch für dieses Material gelten. Diese Annahme wird durch Untersuchungen von Li et al. bestätigt [Li13].



**Abb. 4.15** XRD-Diffraktogramme von BCZT-Schichten auf unterschiedlichen Substraten. Abstand Substrat-Target 45 mm, Abscheidetemperatur 800 °C, 10000 Pulse bei 10 Hz, 0,16 mbar O<sub>2</sub>. (a) Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) ISIT und (b) Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) gesputtert. (c) Rockingkurve des BCZT (111)-Peaks, geschlossenen Symbole BCZT auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) (Pt verdampft, ISIT) und offene Symbole BCZT auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) (Pt gesputtert). (d) FWHM des BCZT (111)-Peaks in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur, Schichten auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) ISIT, Abstand Substrat-Target 45 mm, 10000 Pulse bei 10 Hz, 0,16 mbar O<sub>2</sub>.

Bei dieser Arbeit wurden CSD-Schichten von  $Ba_{0,98}Ca_{0,02}Ti_{0,98}Sn_{0,04}O_3$  mit unterschiedlichen Orientierungen betrachtet. Diese BTO-basierende Schicht zeigt eine Abhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten von der Orientierung. Autoren fanden ein Maximum mit einem Koeffizienten von  $d_{33} = 78 \text{ pm/V}$  bei einer (111)-Orientierung der Schicht. Ein Minimum mit einem Koeffizienten von  $d_{33} = 36 \text{ pm/V}$  wurde für eine (100)-Orientierung bestimmt [Li13].

**Tabelle 4.1: Halbwertsbreite (FWHM) der Pt-Schichten und der darauf hergestellten BCZT-Schichten.**

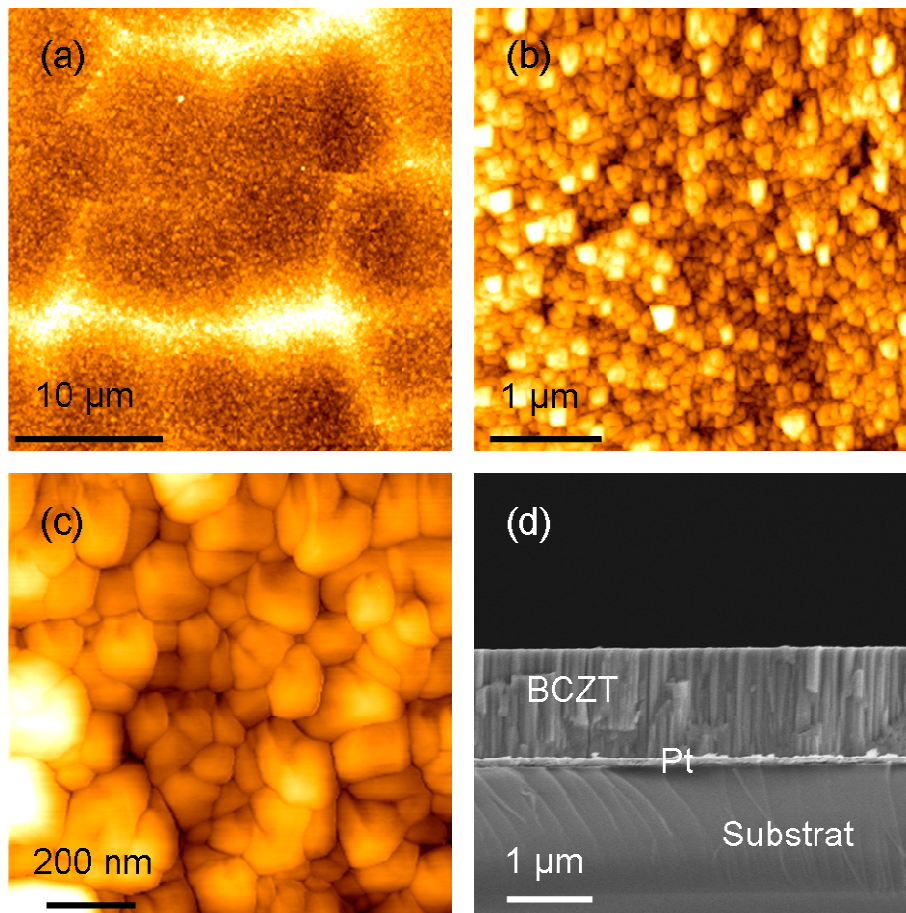
Substrat	Orientierung Pt-Schicht	FWHM des Pt (111)-Reflexes	Orientierung der BCZT-Schicht	FWHM des BCZT (111)-Reflexes
verdampftes Pt	(111)	2,5	(111)	2,8 °
gesputtertes Pt	(111)	1,1	(111)	1,3 °

Der Grad der Orientierung einer Schicht ist umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve eines Peaks dieser Schicht. Hierbei zeigt sich, dass bereits die orientierte Pt-Schicht einen starken Einfluss auf das FWHM der darauf abgeschiedenen BCZT-Schichten hat. Pt-Schichten, die durch Verdampfen hergestellt werden, besitzen selbst ein FWHM von 2,5°. Auf dieser Schicht wird ein FWHM der BCZT-Schicht von 2,8° beobachtet. Im Falle der gesputterten Pt-Schicht kann ein FWHM von 1,1° bestimmt werden, woraus eine BCZT-Schicht mit einem FWHM von 1,3° resultiert. Zusammengefasst sind diese Ergebnisse in Tabelle 4.1. Des Weiteren kann auch hier ein Zusammenhang zwischen der Abscheidetemperatur und dem gemessenen FWHM gefunden werden. Anhand Abb. 4.15 (d) wird ersichtlich, dass mit steigender Substrattemperatur das FWHM der BCZT-Schicht sinkt und so der Grad der Orientierung anwächst.

Die Oberflächenmorphologie der BCZT-Schichten anhand von AFM-Aufnahmen zeigt Abb. 4.16 (a) bis (c). Hierbei wird der feinkristalline Charakter der Schichten deutlich. Der zu beobachtende Korndurchmesser liegt zwischen 100 nm und ca. 300 nm. Des Weiteren wird deutlich, dass in dem beobachteten Vergrößerungsbereich keine Tröpfchenbildung ersichtlich ist. Die Bildung von Tröpfchen, welche üblicherweise einen Durchmesser von einigen  $\mu\text{m}$  aufweisen, gilt als ein großer Nachteil bei Schichten, die mittels gepulster Laserabscheidung hergestellt worden sind [Mill00]. Abb. 4.16 (d) zeigt die Bruchkante einer 1,2  $\mu\text{m}$  dicken



BCZT-Schicht. Anhand dieser Aufnahme wird der ausgeprägte kolumnare Charakter der Schichten deutlich.

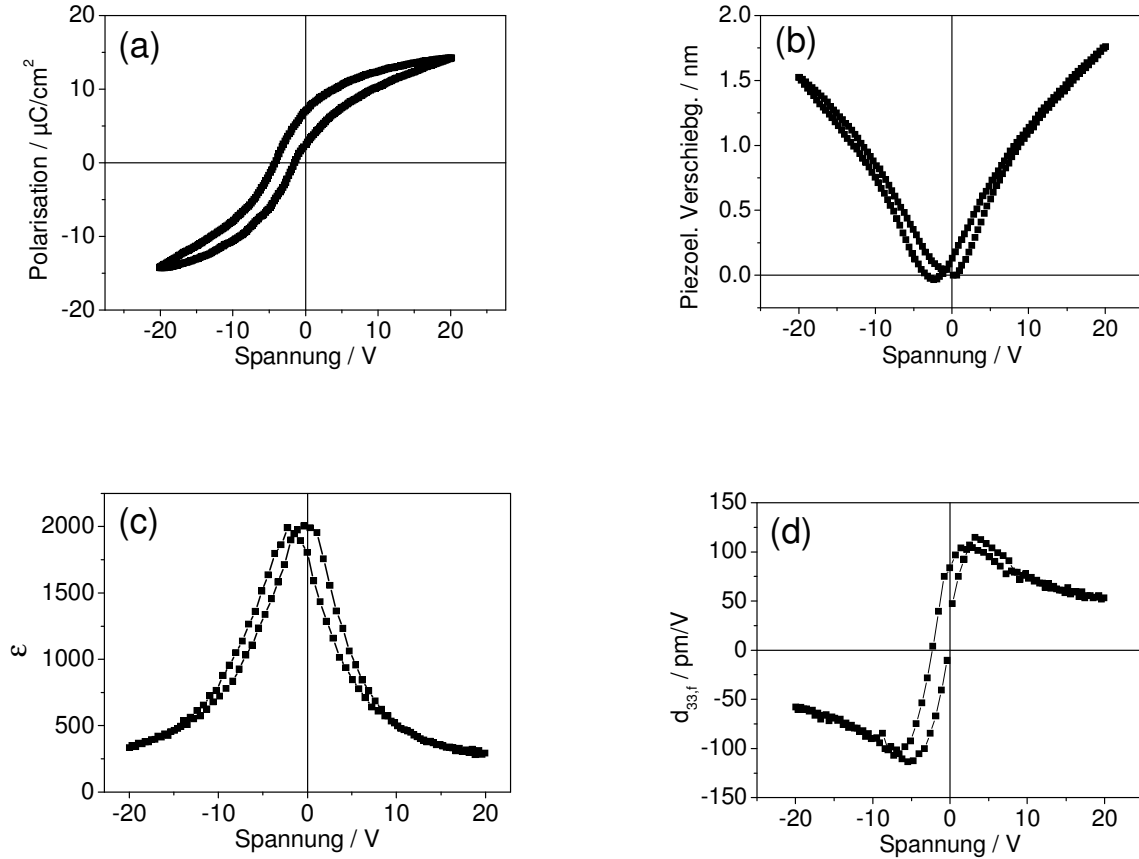


**Abb. 4.16:** AFM- und REM-Aufnahmen von BCZT-Schichten, (a) AFM-Aufnahme 30  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$ , (b) AFM-Aufnahme 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ , (c) AFM-Aufnahme 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  und (d) REM-Aufnahme der Bruchkante einer BCZT-Schicht.

Abb. 4.17 zeigt beispielhaft die di- und ferroelektrischen Eigenschaften von konsequent weiterentwickelten Schichten auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (ISIT). Die Abscheidetemperatur betrug 800 °C, die Laserenergie 350 mJ, der Abstand Target – Substrat 50 mm und die Abscheidefrequenz betrug 10 Hz.

Die Schichten weisen eine schmale ferroelektrische Hysterese verbunden mit einem geringen Koerzitivfeld auf. Auch in diesem Fall wird das bereits diskutierte Phänomen des ferroelektrischen Imprints beobachtet. Die Schichten weisen eine Sättigungspolarisation von  $P_s = 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , ein Koerzitivfeld von  $E_c = 11,7 \text{ kV}/\text{cm}$  und eine Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_r = 1950$  auf (siehe Abb.4.12(a) und (c)). Der Verlustfaktor dieser Schichten beträgt

$\tan \delta = 0,06$ . Anhand der Groß- als auch der Kleinsignalmessung (siehe Abb. 4.17 (b) und (d)) wurde ein piezoelektrischer Koeffizient von  $d_{33,f} = 100 \text{ pm/V}$  gemessen.



**Abb. 4.17:** BCZT-Schichten auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (ISIT, Pt hergestellt durch verdampfen). (a) ferroelektrische Hysterese, (b) piezoelektrische Verschiebung, (c) Dielektrizitätskonstante und (d) piezoelektrischer Koeffizient in Abhängigkeit der externen Spannung. Abstand Substrat-Target 50 mm, Abscheidetemperatur 800 °C, 10000 Pulse bei 10 Hz, 0,16 mbar O<sub>2</sub>.

Werden die Ergebnisse mit veröffentlichten Werten der di- und piezoelektrischen Eigenschaften von BCZT-Schichten verglichen, ergibt sich ein sehr inhomogenes Bild. Chi et al. präsentierten BCZT-Schichten, die durch CSD hergestellt worden sind. Die 450 nm dicken Schichten wurden auf  $Pb_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ -Keimstarterschicht (PCT) abgeschieden, um eine (100)-Orientierung zu erhalten. Die Schichten zeigten ebenfalls eine schmale Hysterese, allerdings auch eine äußerst geringe Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon = 259$ . Des Weiteren wurde ein piezoelektrischer Koeffizient von  $d_{33} = 104 \text{ pm/V}$  bestimmt, der mit dem hier gemessenen Wert in guter Übereinstimmung liegt [Chi13]. BCZT-Schichten, hergestellt durch einen CSD-Prozess, wurden von Lin et al. vorgestellt. Auch hier wurden für die BCZT-Schichten eine

geringe Dielektrizitätskonstante von ca.  $\epsilon = 400$  und eine ebenfalls geringe Koerzitivität gefunden. Die gegenüber dem Volumenmaterial geringe Dielektrizitätskonstante wurde mit einer kleineren Korngröße, mit Schichtspannungen durch Kristallfehlordnung oder durch das Vorhandensein einer Totschicht nahe dem Substrat begründet [Lin12a]. Ebenfalls eine schmale Hysterese verbunden mit kleinen Koerzitivfeldstärken zeigten durch ein CSD-Verfahren hergestellte BCZT-Schichten. Eine Dielektrizitätskonstante von ca.  $\epsilon = 350$  und ein Verlustfaktor von  $\tan \delta = 0,06$  wurden bei diesen Schichten bestimmt [Lin12b]. BCZT-Schichten, die durch RF-Magnetron-Sputterdeposition hergestellt worden sind, zeigten einen piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33,f} = 94 \text{ pm/V}$  [Luo13]. Auch dieser Koeffizient bestätigt die hier gefundenen Ergebnisse. Eine ebenfalls sehr gute Übereinstimmung der gemessenen piezoelektrischen Koeffizienten, aber auch der Dielektrizitätskonstante zeigen veröffentlichte Werte durch Kang et al. Diese Schichten wurden durch einen CSD-Prozess hergestellt. Hierbei wurde eine Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon = 2913$ , ein Verlustfaktor von  $\tan \delta = 0,06$ , eine remanente Polarisation von  $P_r = 15,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und ein piezoelektrischer Koeffizient von  $d_{33,f} = 71,7 \text{ pm/V}$  bestimmt [Kang12]. Tabelle 4.2 zeigt zusammengefasst diese Ergebnisse.

**Tabelle 4.2: Di- und piezoelektrische Eigenschaften von BCZT-Schichten.**

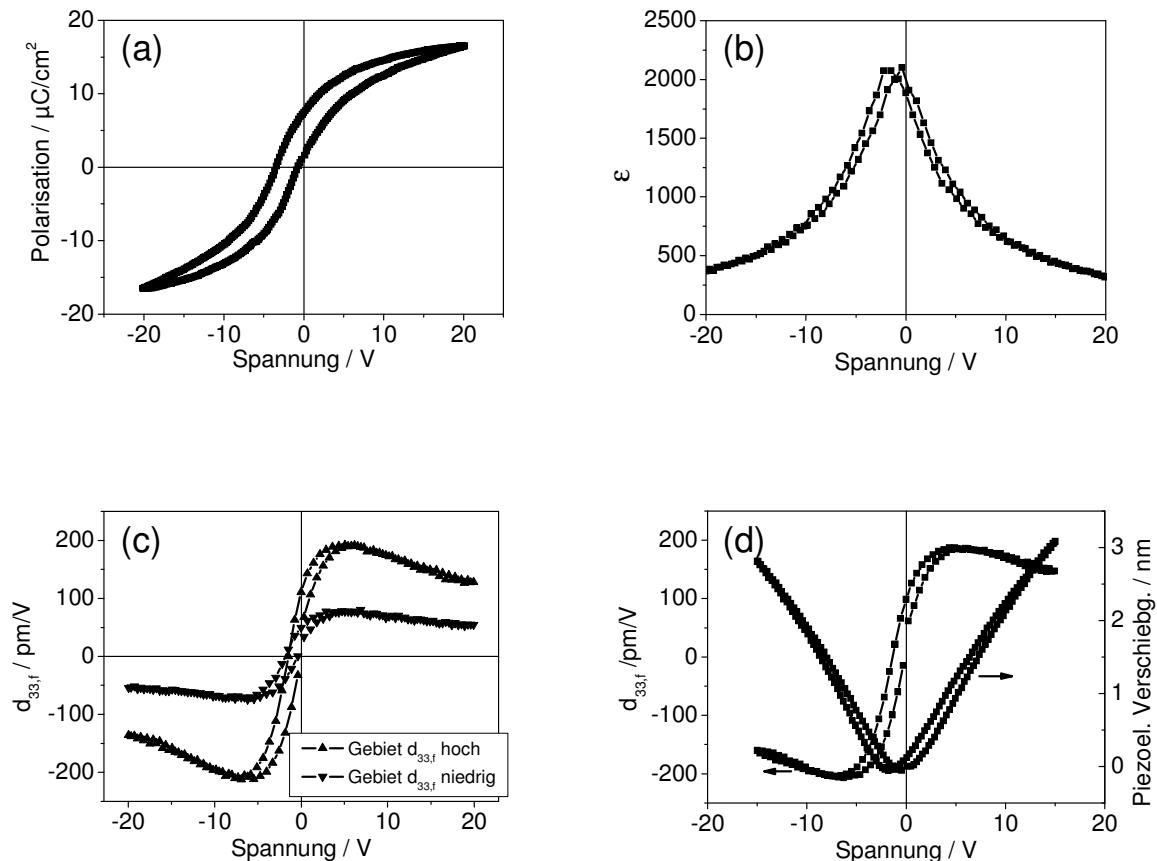
	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$d_{33,f} \text{ [pm/V]}$
$(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$ <sup>1</sup>	1950	0,06	100
$(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$	259 <sup>2</sup> - 2913 <sup>3</sup>	0,06 <sup>4</sup>	71,7 <sup>3</sup> – 104 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Werte der vorliegenden Arbeit, <sup>2</sup> [Chi13], <sup>3</sup> [Kang12], <sup>4</sup> [Lin12b],

Abb. 4.18 zeigt die di- und piezoelektrischen Eigenschaften von Schichten auf einer (111)-orientierten Pt-Schicht (Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)), die durch Sputterdeposition hergestellt worden ist. Auch hier betrug die Abscheidetemperatur der BCZT-Schicht 800 °C, die Laserenergie 350 mJ, der Abstand Target – Substrat 50 mm und die Abscheidefrequenz 10 Hz. Der Unterschied zu den vorher diskutierten Schichten ist der Grad der Orientierung der Pt-Schicht (vergleiche Tabelle 4.1), der auch zu einem höheren Grad der Orientierung in der BCZT-Schicht führt. Im Vergleich können ähnliche, allerdings leicht höhere dielektrische

Eigenschaften bestimmt werden. Die Sättigungspolarisation steigt auf  $P_s = 16,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und die Dielektrizitätskonstante auf  $\epsilon_r = 2000$  (siehe Abb. 4.18 (a) und (b)).

Der größte Unterschied ergibt sich hinsichtlich der piezoelektrischen Eigenschaften. Hierbei wird eine Zweiteilung der Schicht beobachtet. Zum Einen existieren Gebiete mit einem durchschnittlichen piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33,f} = 80 \text{ pm}/\text{V}$ , zum Anderen werden Gebiete beobachtet mit einem piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33,f} = 200 \text{ pm}/\text{V}$  (siehe Abb. 4.18 (c)). Diese Flächen mit dem hohen Koeffizienten nehmen eine Fläche von ca. 25 % bis 30 % ein. Hierbei wurde kein Zusammenhang zwischen dem Zentrum oder dem Außenbereich der Probe festgestellt. Auch kann mittels der Großsignalmessung (Abb. 4.18 (d)) anhand der piezoelektrischen Verschiebung dieser Wert bestätigt werden.



**Abb. 4.18:** BCZT-Schichten auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (Pt hergestellt durch Sputtern). (a) ferroelektrische Hysterese, (b) piezoelektrische Verschiebung, (c) Dielektrizitätskonstante und (d) piezoelektrischer Koeffizient  $d_{33,f}$  in Abhängigkeit der externen Spannung. Abstand Substrat-Target 50 mm, Abscheidetemperatur 800 °C, 10000 Pulse bei 10 Hz, 0,16 mbar O<sub>2</sub>.

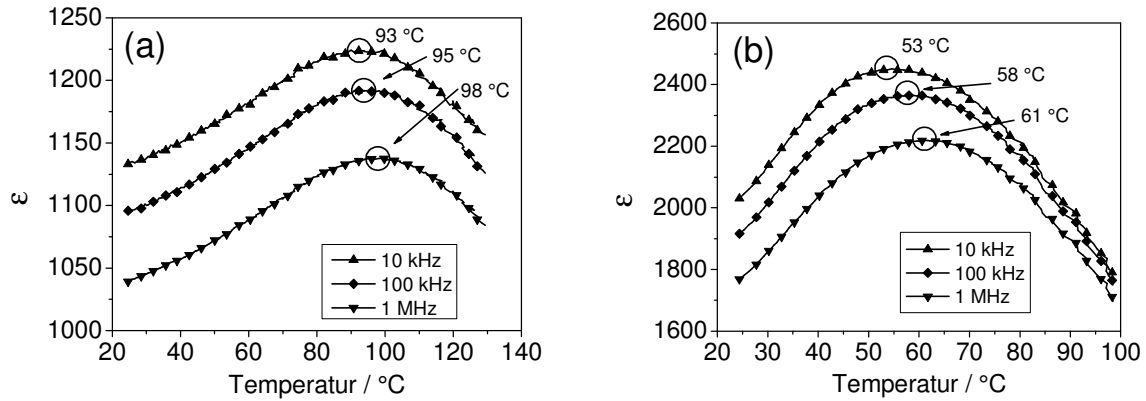
Dass ein solcher piezoelektrischer Koeffizient möglich ist, zeigt nachfolgende Betrachtung. Anhand der in Tabelle 4.3 zusammengefassten piezoelektrischen Koeffizienten und elastischen Konstanten der jeweiligen Volumenmaterialien können mittels Gleichung 2.21 (vergleiche Abschnitt 2.2) die piezoelektrischen Koeffizienten der geklemmten Schichten berechnet werden. Für eine geklemmte PZT-Schicht lässt sich ein effektiver piezoelektrischer Koeffizient von  $d_{33,f} = 168 \text{ pm/V}$  bestimmen. Für eine BTO-Schicht beträgt dieser  $d_{33,f} = 115 \text{ pm/V}$ . Im Falle der BCZT-Schichten wären theoretische Werte des effektiven piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  in einem Bereich zwischen  $204 \text{ pm/V}$  und  $278 \text{ pm/V}$  möglich. Diese Betrachtung zeigt zwei Dinge. Zum Einen wird sehr deutlich das mögliche Potential dieses Materials in Form von Schichten aufgezeigt. Zum anderen werden die in der vorliegenden Arbeit ermittelten piezoelektrischen Koeffizienten bestätigt.

**Tabelle 4.3: Piezoelektrische Koeffizienten und elastische Konstanten von BCZT-, BTO- und PZT-Keramiken.**

	$d_{33}$	$d_{31}$	$s_{11}^E$	$s_{12}^E$	$s_{13}^E$
	$[\text{pC/N}]$	$[\text{pC/N}]$	$[10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}]$	$[10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}]$	$[10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}]$
BCZT <sup>1</sup>	546-620 <sup>3</sup>	-231	15.5	-5.5	-7.4
BaTiO <sub>3</sub> <sup>2</sup>	191	-79	8,55	-2,61	-2,85
PZT <sup>2</sup>	223	-93,5	13,8	-4,01	-5,8

<sup>1</sup> [Xue11], <sup>2</sup> [Jaff71], <sup>3</sup> [Liu09]

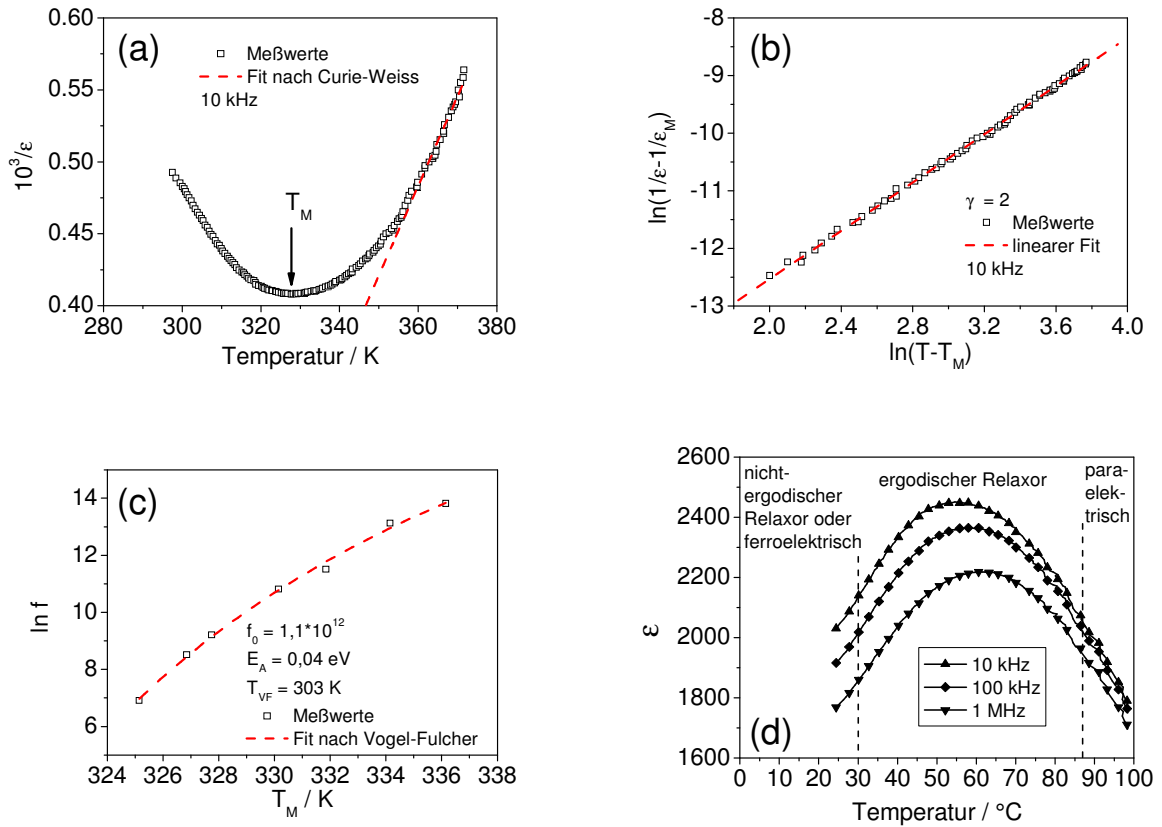
Zusätzlich zu den diskutierten di- und piezoelektrischen Eigenschaften wurden auch temperaturabhängige Messungen der Kapazität beziehungsweise der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  an diesen Schichten durchgeführt. Diese Messungen dienen dem Zweck der Evaluierung der Übergangstemperatur des möglichen Modifikationswechsels von der tetragonalen ferroelektrischen zur paraelektrischen kubischen Phase, also der Curietemperatur  $T_C$ , ein Wechsel wie er auch für das Volumenmaterial der gleichen Zusammensetzung beobachtet wird.



**Abb. 4.19:** Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  in Abhängigkeit von der Temperatur von (a) BCT-Schichten und (b) BCZT-Schichten.

Abb. 4.19 zeigt die Messung der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen von BCT- (a) und BCZT-Schichten (b) im Vergleich. Im Falle der BCZT-Schichten wurden Schichten gemessen, die ein Gebiet mit einem hohen und einem niedrigen piezoelektrischen Koeffizienten zeigten, wobei keine signifikante Abhängigkeit der Charakteristik vom Standort der Messung gefunden werden konnte. In beiden Fällen zeigte sich ein sehr breiter und diffuser Übergangsbereich (siehe Abb. 4.19 (b)). Zudem wurde eine deutliche Abhängigkeit des Maximums der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_M$  von der Frequenz beobachtet. Die Temperatur  $T_M$ , in welchem die maximale Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_M$  beobachtet wird, liegt bei den untersuchten Frequenzen in einem Bereich zwischen ca. 53 °C und 61 °C.

Dies ist ein deutlich geringerer Temperaturbereich verglichen mit BCT-Schichten (Abb. 4.19 (a)). Diese zeigen eine Umwandlung in einem Bereich zwischen 93 °C und 98 °C. Allerdings wird auch hier eine, wenn auch im geringeren Maße deutliche, Frequenzabhängigkeit der Umwandlung beobachtet. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass der zusätzliche Austausch von Zr-Ionen für Ti-Ionen bei gleichzeitiger Reduzierung des Ca-Ionengehaltes ( $BCT = Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ ,  $BCZT = (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ ) zu einer Reduzierung der Umwandlungstemperaturen und zu einem breiteren Umwandlungsbereich führt.



**Abb. 4.20: Relaxoreigenschaften der BCZT-Schichten.** (a)  $1/\epsilon$  in Abhängigkeit der Temperatur, Fit zeigt Bereich der Gültigkeit des Curie-Weiss-Gesetzes, (b) Fit der Messwerte nach modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz, (c) Fit der Messwerte nach Vogel-Fulcher-Beziehung und (d) Übersicht der postulierten Bereiche bei BCZT-Schichten.

Das Phänomen der Frequenzabhängigkeit der Umwandlungstemperatur wird normalerweise bei Relaxormaterialien beobachtet. Wird die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  reziprok zur Temperatur aufgetragen, wird erkennbar, dass erst ab einer Temperatur von ca. 360 K (entspricht ca. 87 °C) das Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 2.7) erfüllt wird (siehe Abb. 4.20 (a)). Bei Temperaturen oberhalb  $T_M$  erfolgt eine Abhängigkeit von dem für Relaxormaterialien modifiziertem Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung Gl. 2.24). Ein Fit der Messergebnisse erbrachte für den Parameter  $\gamma$ , er beschreibt den Grad der Diffusität, einen Wert von  $\gamma = 2$  (siehe Abb. 4.20 (b)). Dies bedeutet, dass die BCZT-Schichten die Charakteristik eines nahezu perfekten Relaxors zeigen. Ebenso kann die Frequenzabhängigkeit der Temperaturen  $T_M$ , bei welchen die maximale Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_M$  auftritt, mit der Vogel-Fulcher-Beziehung (Gl. 2.23) angefitet werden (siehe Abb. 4.20 (c)). Dies zeigt, dass das Relaxorverhalten der BCZT-Schichten der Charakteristik nach analog dipolaren Gläsern ist. Eine Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_{V-F}$  von

303 K (entspricht 30 °C) konnte anhand der Fittingparameter ermittelt werden. Unterhalb dieser Temperatur erstarren die polaren Zustände des Relaxors. Diese Temperatur entspricht somit der Temperatur  $T_f$  in einem Relaxormaterial. Des Weiteren konnte für die Aktivierungsenergie der thermisch indizierten Fluktuation ein  $E_A = 0,04\text{eV}$  ermittelt werden. Ebenso wurde für die Debey-Frequenz anhand der Fittingparameter ein  $f_0 = 1,1 \cdot 10^{12}\text{ Hz}$  gefunden. Beide Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Ergebnissen ( $E_A = 0,0407\text{eV}$ ,  $f_0 = 1,03 \cdot 10^{12}\text{ Hz}$ ), die beispielsweise für den Relaxor PMN-PT bestimmt wurden [Vieh90].

Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die untersuchten BCZT-Schichten im Gegensatz zu den Volumenproben ein ausgesprochenes Relaxorverhalten zeigen. Die BCZT-Volumenproben zeigen eine relativ breite, aber frequenzunabhängige Umwandlung (vergleiche Abschnitt 4.3.1). Dies konnte sowohl durch die vorliegende Arbeit als auch durch Arbeiten von Liu et al. gezeigt werden. Bei Letzterer wurde auch der mit der Umwandlung verbundene Wechsel der Kristallstruktur gezeigt [Liu09]. Dasselbe gilt für Volumenproben von BCT [Rave99]. Zwar wird ein Relaxorverhalten auch bei Volumenproben beobachtet, allerdings erst bei deutlich höheren Zr-Ionengehalten im Falle des Austauschs von Zr-Ionen für Ti-Ionen in BTO. Hierfür wurde ein Gehalt größer 15 At-% angegeben [Mait11], bzw. größer als 30 At-% [Shva12]. Ähnliche Resultate wurden von Ravez et al. im System BTO-CTO-BZO gefunden. Auch hier führt der Austausch von Zr-Ionen für Ti-Ionen in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ -Keramiken ab einen gewissen Gehalt (ab 25 At-%) zu einem Relaxorverhalten. Allerdings liegen diese Zusammensetzungen weit über dem der hier diskutierten BCZT-Keramiken [Rave99]. Dies bedeutet, dass anhand der hier gefundenen Ergebnisse ein Wechsel vom ferroelektrischen Verhalten der BCZT-Volumenproben hin zu einem Relaxorverhalten im Falle der BCZT-Schichten festgestellt werden muss.

Die Schichten bilden durch Abkühlen aus der paraelektrischen Phase ab einer Temperatur von ca. 87 °C (sie entspricht somit der Burnstemperatur  $T_B$ ) einen ergodischen Relaxor, bei dem laut Bokov et al. polare Regionen im Nanometerbereich mit regellos verteilten Richtungen von Dipolmomenten auftreten und ein ferroelektrisches Verhalten reversibel durch ein externes elektrisches Feld induziert werden kann [Boko07]. Dieser Zustand ist bis zu einer Temperatur von 30 °C vorhanden. Sie markiert die Temperatur, unterhalb derer die polaren Zustände in einem eingefrorenen Zustand vorliegen. Der Relaxor liegt dann in einem



nichtergodischen Zustand vor und somit markiert diese Temperatur  $T_f$ . In diesem Zustand kann durch ausreichend hohe elektrische Felder ein ferroelektrischer Zustand induziert werden. Allerdings kann dieser ferroelektrische Zustand auch durch eine strukturelle Umwandlung entstehen. Dann besteht unterhalb  $T_f$  ein ferroelektrisches System ohne äußere Feldeinwirkung ((siehe Abb. 4.20 (d)). Für letztere These spricht, dass die gemessenen ferroelektrischen Hysteresen oder die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von einem äußeren Feld eine, wenn auch kleine, aber dennoch gut sichtbare Remanenz bzw. Koerzitivität zeigen.

Ein Wechsel vom ferroelektrischen zu einem Relaxorverhalten wurde bei BCZT-Schichten auch durch andere Autoren gefunden. Bhardwaj et al. konnten an BCZT-Schichten, die durch gepulste Laserabscheidung hergestellt worden sind, auch ein ausgeprägtes Relaxorverhalten mit einem Diffusitätsparameter von  $\gamma = 1,88$  feststellen. Ebenso konnten sie einen Zusammenhang nach der Vogel-Fulcher-Beziehung nachweisen. Sie bestimmten ein  $T_{V-F} = 329,7K$  (entspricht  $T_f$ ). Die Temperatur, ab welcher das Curie-Weiss-Gesetz seine Gültigkeit erlangt, betrug ca.  $T_B = 390K$  [Bhar13]. Ebenfalls zeigten die Ergebnisse von Lin et al., die BCZT-Schichten untersuchten, die durch ein CSD-Verfahren hergestellt worden sind, ein Relaxorverhalten der Schichten. Sie fanden eine frequenzabhängige Umwandlung zwischen 50 °C und 62 °C. In diesem Temperaturbereich wird ebenso ein ausgesprochen breiter und diffuser Umwandlungsbereich beobachtet. Das Relaxorverhalten wird mit der Korngröße, Abweichungen in der Zusammensetzung, Spannungen und polare Regionen im Mikrometerbereich in Zusammenhang gebracht. Des Weiteren führt der Tausch von Ca-Ionen auf Ba-Plätzen und von Zr-Ionen auf Ti-Plätzen zu Schwankungen in der Zusammensetzung auf mikroskopischer Ebene und so zu Spannungen in den Körnern resultierend in zusätzlichen Korngrenzen. Eine Zusammensetzung von BCZT als Mischung aus  $BaZrO_3$  (BZO),  $CaTiO_3$  (CTO), und  $BaTiO_3$  (BTO) annehmend, werden BZO und CTO als paraelektrische und BTO als ferroelektrische Phase vorliegen. Dies führt dazu, dass die Makrodomänen im BTO durch die Dotierung mit Ca- und Zr-Ionen zu einer Aufspaltung in Mikrodomänen führt [Lin12a]. Bereits der Austausch einer Komponente von BTO-Schichten kann zu einem Relaxorverhalten führen. So zeigte Victor et al. an mit Ca- für Ba-Ionen substituierten und durch gepulste Laserabscheidung hergestellten Schichten ein Relaxorverhalten. Bei einem Gehalt von 12 At.-% Ca betrug der Diffusitätsparameter  $\gamma = 1,78$ . Ebenso wurde ein Verhalten nach der Vogel-Fulcher-Beziehung gefunden. Als Grund für den Wechsel zu einem

Relaxorverhalten wurde die mögliche Substitution von Ca-Ionen auf Ti-Plätzen diskutiert. Dies sollte zu einer Erhöhung der strukturellen Fehlordnung, zu Gitterspannungen und Gitterfehlern, sowie zu Brüchen in der Symmetrie führen. Letztere können im Nanometerbereich zu der Bildung von Nanodomänen führen [Vict04]. Auch die alleinige Substitution von Zr-Ionen auf Ti-Plätzen in BTO-Schichten führt zu einem Relaxor, wie Untersuchungen von Dixit et al. zeigten. Ab einen Gehalt von 25 At.-% Zr wird ein Relaxorverhalten bei den durch CSD-Verfahren hergestellten Schichten beobachtet. Auch hier wurde die Vogel-Fulcher-Beziehung nachgewiesen und eine maximale Diffusität von  $\gamma = 1,8$  bei einem Gehalt von 40 At.-% Zr bestimmt. Als Grund für das Relaxorverhalten sehen die Autoren den Einbau von Zr-Ionen auf Ti-Plätzen. Dieser Einbau führt zu einer Störung der Fernordnung in der polaren Achse. Des Weiteren führt eine Erhöhung des Zr-Gehaltes zu einer Verkleinerung der Ti-ionenreichen polaren Bereiche [Dixi06]. Zusammengefasst sind diese Ergebnisse in Tabelle 4.4.

**Tabelle 4.4: Relaxoreigenschaften von BCZT-, BCT- und BZT-Schichten.**

	$\gamma$	$T_{V-F}$ [K]	$T_B$ [K]
$(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$ <sup>1</sup>	2	303	360
$(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$ <sup>2</sup>	1,88	329,7	390
$(Ba_{0,88}Ca_{0,12})TiO_3$ <sup>3</sup>	1,78	-	-
$Ba(Ti_{0,6}Zr_{0,4})O_3$ <sup>4</sup>	1,8	-	-

<sup>1</sup> Werte der vorliegenden Arbeit, <sup>2</sup> [Bhar13], <sup>3</sup> [Vict04], <sup>4</sup> [Dixi06],

Die Diskussion zeigt zusammengefasst, dass durch den Einbau der Ca- und Zr-Ionen das Relaxorverhalten der Schichten erklärbar wird. Die Substitution führt demnach zu einer Bildung von geordneten Bereichen in einer ungeordneten Matrix. Diese geordneten Bereiche im Nanometermaßstab sind der Grund für das Relaxorverhalten. Allerdings konnte durch die geführte Diskussion nicht das Vorhandensein der überaus hohen piezoelektrischen Koeffizienten erklärt werden.

### 4.3.3 Vergleichende TEM-Untersuchungen

Die TEM-Untersuchungen wurden im Rahmen einer Dissertation des Sonderforschungsbereiches 855 von Herrn Viktor Hrkac durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse werden hier nochmals aufgeführt. Für weiterführende Informationen diesbezüglich sei dem geneigten Leser die bereits erwähnte Dissertation empfohlen [Hrka13].

#### *BCZT-Volumenproben*

Laut dem von Liu et al. aufgestellten Phasendiagramm von xBCT-BZT zeigen Verbindungen an der morphotropen Phasengrenze (MPB) die Koexistenz der rhomboedrischen und tetragonalen Phase. Bei einer Zusammensetzung von 50BCT-BZT wird die gekippte MPB bei Raumtemperatur gekreuzt. Bei einer Temperatur von 90 °C geht die tetragonale Phase in eine kubische Struktur über [Liu09].

Der Auffassung der Koexistenz der rhomboedrischen und tetragonalen Phase wurde durch die Aufstellung eines korrigierten Phasendiagramms durch Keeble et al. widersprochen. Sie wiesen die Existenz einer orthorhombischen Phase im Bereich der MPB nach [Keeb13].

Detaillierte TEM-Untersuchungen an BCZT-Volumenproben wurden durch Goa et al. durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen wurde eine deutlich sichtbare Domänenstruktur im Mikrometerbereich festgestellt. Des Weiteren wurden Nanodomänen mit einer Größe zwischen 20 nm und 100 nm innerhalb dieser Gebiete beobachtet und als Beweis einer Struktur an der morphotropen Phasengrenze interpretiert. Durch Heizexperimente wurde bei einer Temperatur von 60 °C die Existenz einer tetragonalen Phase bestätigt. Bei einer Temperatur von 25 °C, der Temperatur der morphotropen Phasengrenze, bildeten sich innerhalb der Domänen der tetragonalen Phase Nanodomänen aus [Gao11].

Bisherige Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigten durch Röntgenbeugungsexperimente die Existenz einer pseudokubischen Phase von BCZT-Volumenproben (vergleiche Abschnitt 4.1.1). Zur Evaluierung weiterer Strukturdetails wurden die BCZT-Volumenproben im TEM untersucht. Hierfür wurden kleine Mengen des Materials von gesinterten BCZT-Proben durch Kratzen mit einem Diamantgriffel entnommen und zusätzlich in einem Mörser zerkleinert.

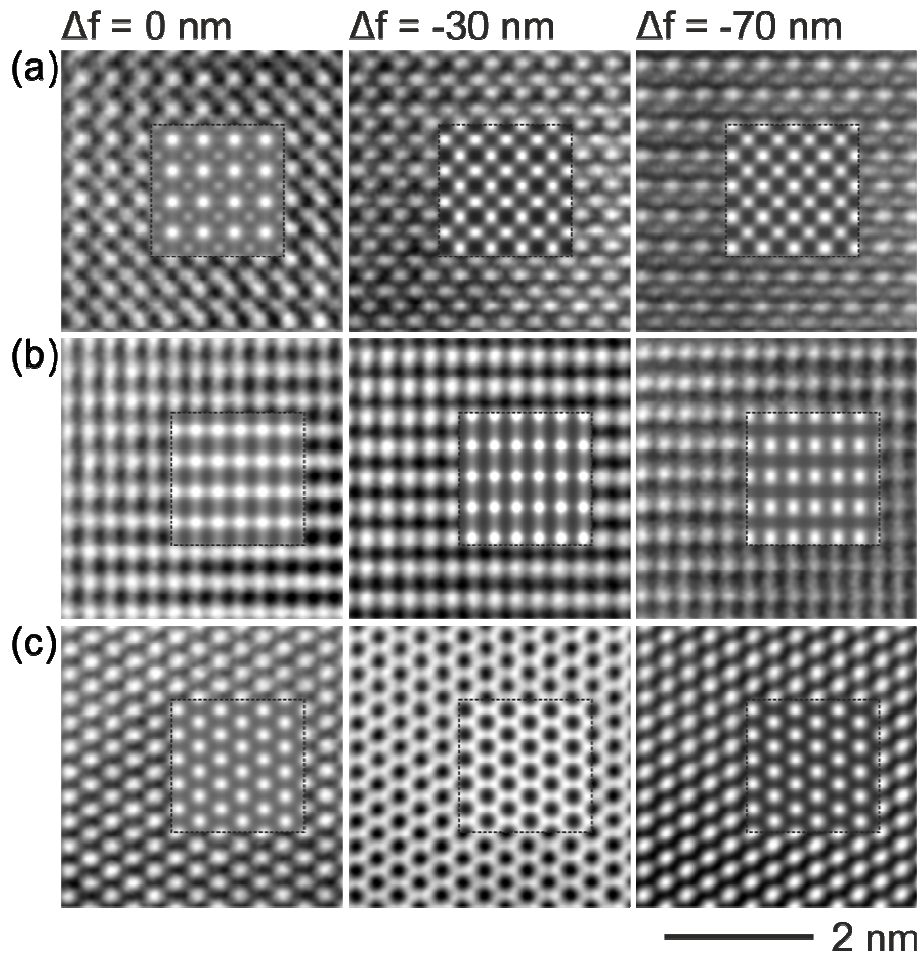
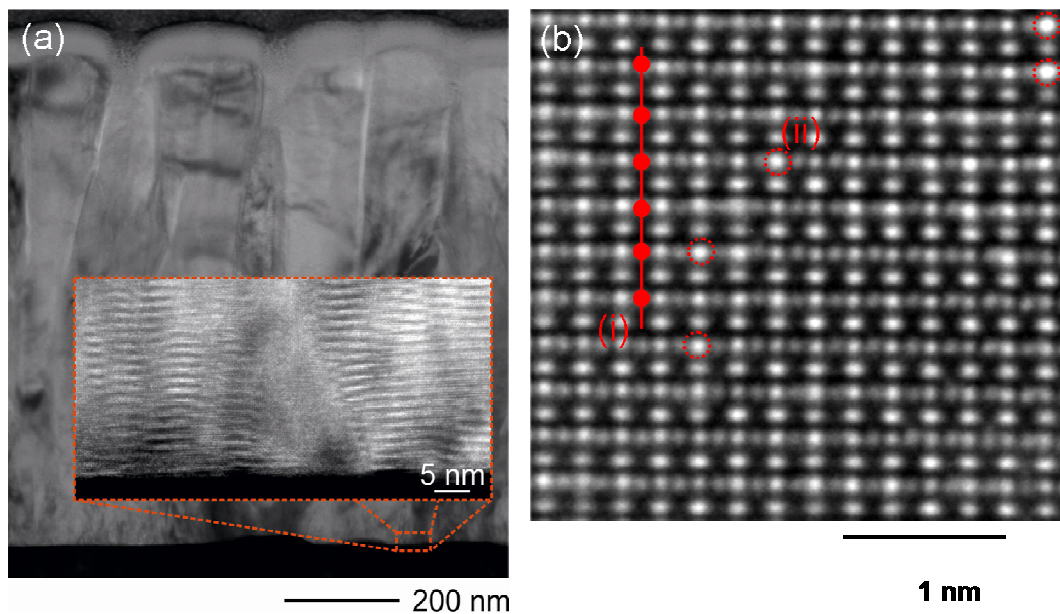


Abb. 4.21: HRTEM-Kipp- und Defokussierungsserien der BCZT-Volumenproben. Die experimentellen Aufnahmen wurden hier mit Simulationen für BCZT (Raumgruppe  $\text{Pm}3\text{m}$ ) überlagert (gestrichelte Bereiche). Reihe (a): Zonenachse  $[100]$ , Reihe (b): Zonenachse  $[110]$ , Reihe (c): Zonenachse  $[111]$ ; Probendicke (a) 5.23 nm, (b) 5.69 nm, (c) 4.87 nm.

Abb. 4.21 zeigen HRTEM-Kipp- und Defokussierungsserien der BCZT-Volumenproben. Die Ergebnisse lassen die Existenz einer pseudokubischen oder kubischen Symmetrie vermuten. Die Gitterverzerrung der tetragonalen und rhomboedrischen Phase scheint zu gering auszufallen und konnte so durch die ausgeführten Experimente nicht nachgewiesen werden. Als Grund könnte die Art der Probenpräparation angeführt werden. Goa et al. verwendete klassisch gedünnte Proben von gesinterten Volumenproben [Gao11]. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden feingemahlene Pulverproben verwendet. Allerdings wurde durch Untersuchungen von Wang et al. gezeigt, dass große Unterschiede in der Struktur von BCZT- Proben in Pulverform oder in Form von gesinterten Pellets aufgrund von mechanischen Spannungen existieren und so eine exakte Strukturbestimmung erschweren [Wang13].

### BCZT-Schichten

Im vorangegangenen Kapitel wurden die di- und ferroelektrischen Eigenschaften der BCZT-Schichten eingehend diskutiert. Hierbei wurde festgestellt, dass die durch gepulste Laserabscheidung hergestellten Schichten besondere Eigenschaften gegenüber dem Volumenmaterial gleicher Zusammensetzung aufzeigen. BCZT-Schichten zeigen so zum Beispiel ein im Falle der Volumenproben nicht beobachtetes Relaxorverhalten. Des Weiteren wurden signifikante Unterschiede im piezoelektrischen Verhalten beobachtet. Es konnten piezoelektrische Koeffizienten in größeren Probenbereichen von einem  $d_{33} = 200 \text{ pm/V}$  beobachtet werden, parallel dazu Werte von einem  $d_{33} = 80 \text{ pm/V}$  neben dem Gebiet der hohen Koeffizienten. Da insbesondere die Mikrostruktur von Schichten einen immensen Einfluss auf die Eigenschaften hat, wurden gezielt Proben untersucht, die diese besonderen Merkmale zeigten.



**Abb. 4.22:** (a) TEM-Übersichtsaufnahme mit Vergrößerung im Bereich nahe des Substrates und (b) HRTEM-Aufnahme des ungestörten Bereiches ( $C_s$ - korrigierte Aufnahme, Untersuchung fand im Ernst-Ruska-Zentrum, Jülich statt).

Abb. 4.22 (a) zeigt eine Übersichtsaufnahme einer BCZT-Schicht im Querschnitt. Anhand dieser Aufnahme wird abermals die kolumnare Natur der Schichtstruktur deutlich. Die kolumnaren Körner der Schicht wachsen senkrecht zum Substrat auf, das mit einer (111)-orientierten Pt-Schicht beschichtet ist. Hierbei fällt die Wachstumsrichtung mit der (111)-Richtung der BCZT-Schicht zusammen. Der markierte Ausschnitt in Abb. 4.22 (a) zeigt

vergrößert die Struktur der Schicht nahe dem Substrat. Hier fallen zwei Bereiche auf. Einerseits werden Bereiche mit streifenförmigen Mustern beobachtet, andererseits Bereiche ohne diese Charakteristik. Die unterschiedlichen Bereiche mit ihren charakteristischen Merkmalen werden in dem Bereich des hohen, als auch im Bereich des niedrigen piezoelektrischen Koeffizienten beobachtet. Den ungestörten Bereich zeigt Abb. 4.22 (b). In diesem Gebiet fällt auf, dass Bereiche existieren, die eine Verlagerung der Zr/Ti-Ionen aus ihrer Zentrallage zeigen (siehe Abb. 4.22 (b), Bereich (i)). Dies könnte als Hinweis gewertet werden, dass in diesen Bereichen polare Gebiete existieren. Des Weiteren werden Bereiche sichtbar, in Abb. 4.22 (b) mit (ii) gekennzeichnet, welche mit unterschiedlicher Helligkeit erscheinen. Diese Spots sind Orte, auf welchen die Ba/Ca-Ionen lokalisiert werden können. Eine statistische Verteilung dieser Ionen vorausgesetzt, sollten diese Spots immer dieselbe Helligkeit aufweisen. Die unterschiedlich hellen Bereiche lassen den Rückschluss zu, dass keine statistische Verteilung der Ba- bzw. Ca-Ionen vorliegt, sondern Bereiche mit einer Häufung oder verringerter Konzentration der jeweiligen Ionen vorhanden sind. Dies könnte als Hinweis für das Vorhandensein von polaren Nanoregionen aufgrund einer chemischen Fehlordnung gewertet werden. Allerdings müssten weiterführende atomar auflösende Untersuchungen (EELS, HRSTEM) durchgeführt werden, um diese These zu bekräftigen.

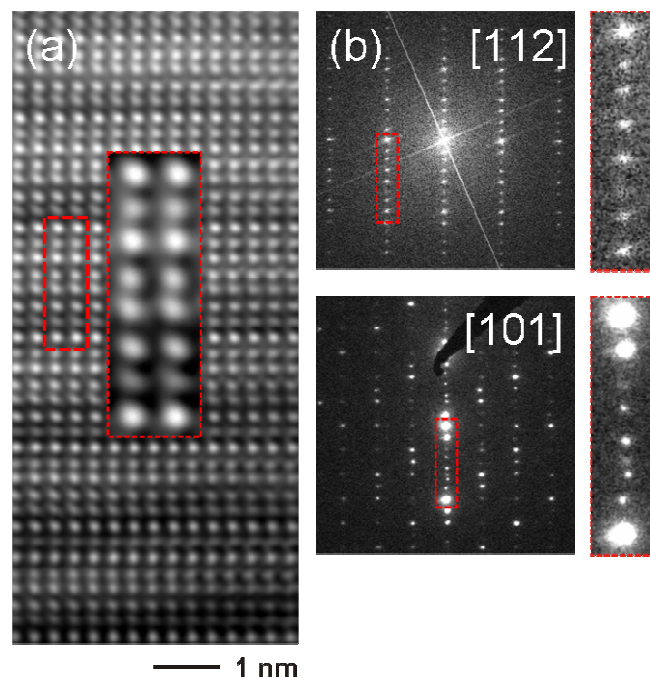


Abb. 4.23: (a) HRTEM-Aufnahme des modulierten Bereichs der BCZT-Schichten, (b) FFT, (c) Elektronendiffraktogramm.

Messungen mittels CEBD legen die Vermutungen nahe, dass die BCZT-Schichten in einer tetragonalen Struktur vorliegen.

Die Proben werden durch den Elektronenstrahl in einem nicht unerheblichen Maße erwärmt, so dass die beobachteten Bereiche sich möglicherweise in dem Zustand eines ergodischen Relaxors befinden. In diesem Zustand sollten die polaren Nanoregionen bzw. Nanodomänen sichtbar sein. Solche können auch durchaus mittels TEM sichtbar sein [Qu06], [Xie12]. Allerdings konnten bei den hier durchgeführten Untersuchungen keine Hinweise auf deren Existenz gefunden werden.

Im Gegensatz zu den ungestörten Bereichen stehen die Bereiche mit dem beobachtbaren streifenförmigen Muster. Ein mit dem HRTEM untersuchte Stelle zeigt Abb. 4.23 (a). Anhand dieser Aufnahme wird eine periodische Abfolge von einzelnen Lagen deutlich, welche sich über die gesamte modulierte Fläche erstreckt. Eine ausführlichere Ansicht zeigt der vergrößerte Ausschnitt in dieser Aufnahme. Er offenbart eine sieben Lagen beinhaltende Grundsequenz, die sich periodisch in der Struktur wiederholt. Mittels des zugehörigen FFT (Abb. 4.23 (b)) können die auftretenden Satelliten als Modulation einer pseudokubischen Struktur mit einem Modulationsfaktor von  $1/7$  entlang der (111)-Richtung interpretiert werden. Dieses Phänomen ist als Polytypismus bekannt. Eine Verbindung wird dann als polytypisch bezeichnet, wenn es in verschiedenen, strukturell unterschiedlichen Modifikationen vorkommt. Diese sind aus Stapellagen nahezu gleicher Struktur und Zusammensetzung aufgebaut und unterscheiden sich nur durch ihre Schichtabfolge [Guin84]. Bei perowskitischen Strukturen ist hierbei die Frage der Verknüpfung der Sauerstoffoktaeder untereinander ein entscheidendes Kriterium. Die Oktaeder können über die Eckpunkte oder über die Flächen miteinander verbunden sein. Erstere Möglichkeit wird mit einem C, die Zweite mit einem H gekennzeichnet. Im Falle von BTO existieren einerseits in der kubischen Struktur  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder, die über die Ecken verbunden sind. In der hexagonalen Modifikation verbinden sich zwei Oktaeder über eine Seitenfläche zu  $\text{Ti}_2\text{O}_9$ -Gruppen [Burb48]. Dies bedeutet für den hier gezeigten Fall, dass die beobachtete Überstruktur aus verschiedenen Lagen besteht, in welcher die Oktaeder entweder über die Flächen oder über die Ecken untereinander verbunden sein können. Bei dem hier beobachteten siebenlagigen Polytyp könnte eine CHCHHCH-Abfolge eine mögliche Grundsequenz darstellen. Ausführliche Literaturrecherchen weisen darauf hin, dass ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Überstruktur und dem beobachteten Relaxorverhalten oder den piezoelektrischen

Eigenschaften nicht besteht. Eher besteht ein Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen und dem Entstehen einer Überstruktur. In einer reduzierenden Atmosphäre gesinterte BTO-Proben zeigten beispielsweise an Zwillingsgrenzen einen 2H-Polytype, dessen Entstehung mit lokalen Sauerstoffleerstellen und damit verbundenen Abweichungen von der Stöchiometrie [Wu06]. Miranda et al. beobachteten einen 6H-Polytype an mit Co dotierten BTO. Das dreiwertige Co führt zur Bildung von Sauerstoffleerstellen. Diese Sauerstoffleerstellen wurden als treibende Kraft bei der Bildung des 6H-Polytyps angesehen [Mira11].

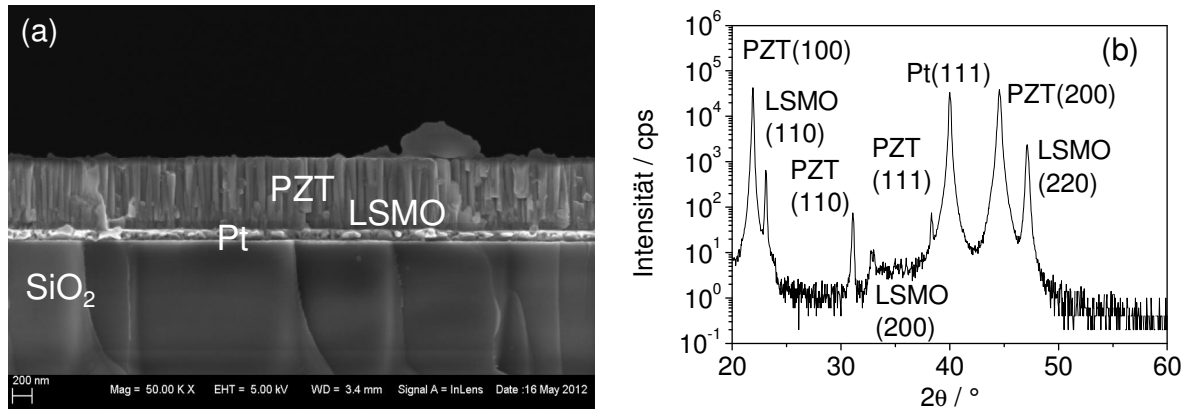
#### **4.3.4 ME-Komposite mit durch PLD hergestellten ferroelektrischen Schichten**

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit ME-Kompositen basierend auf BCZT-Schichten und PZT-Schichten als piezoelektrischer Phase. Beide Materialien wurden durch gepulste Laserabscheidung hergestellt. Als magnetostriktives Material dient FeCoSiB hergestellt durch Kathodenzerstäubung. Die PZT-Schichten wurden im Rahmen einer Masterarbeit von Herrn Volker Röbisch hergestellt und untersucht [Röbi12]. Im Folgenden werden kurz die Eigenschaften der PZT-Schichten gezeigt und die ME-Komposite der beiden ferroelektrischen Systeme miteinander verglichen.

##### ***Di- und piezoelektrische Eigenschaften von BCZT- und PZT-Schichten für ME-Komposite im Vergleich***

PZT-Schichten zeigen ihre höchsten piezoelektrischen Koeffizienten, wenn sie in einer (100)-Orientierung vorliegen. Dies konnte sowohl durch theoretische Berechnungen [Ouya06b], [Du98], als auch anhand von experimentellen Untersuchungen gezeigt werden [Cala07], [Lede03]. Der einfachste Weg, eine Orientierung zu erhalten, besteht in der Nutzung von sogenannten Keimstarterschichten. Orientierte LNO- oder LSMO-Schichten können direkt auf Si als Elektrode [Uchi13] oder auf (111)-orientierten Pt-Schichten auf Si abgeschieden werden [Du04]. Im vorliegenden Fall erwies sich eine dünne LSMO-Schicht als am besten geeignete Starterschicht für eine (100)-orientierte PZT-Schicht.



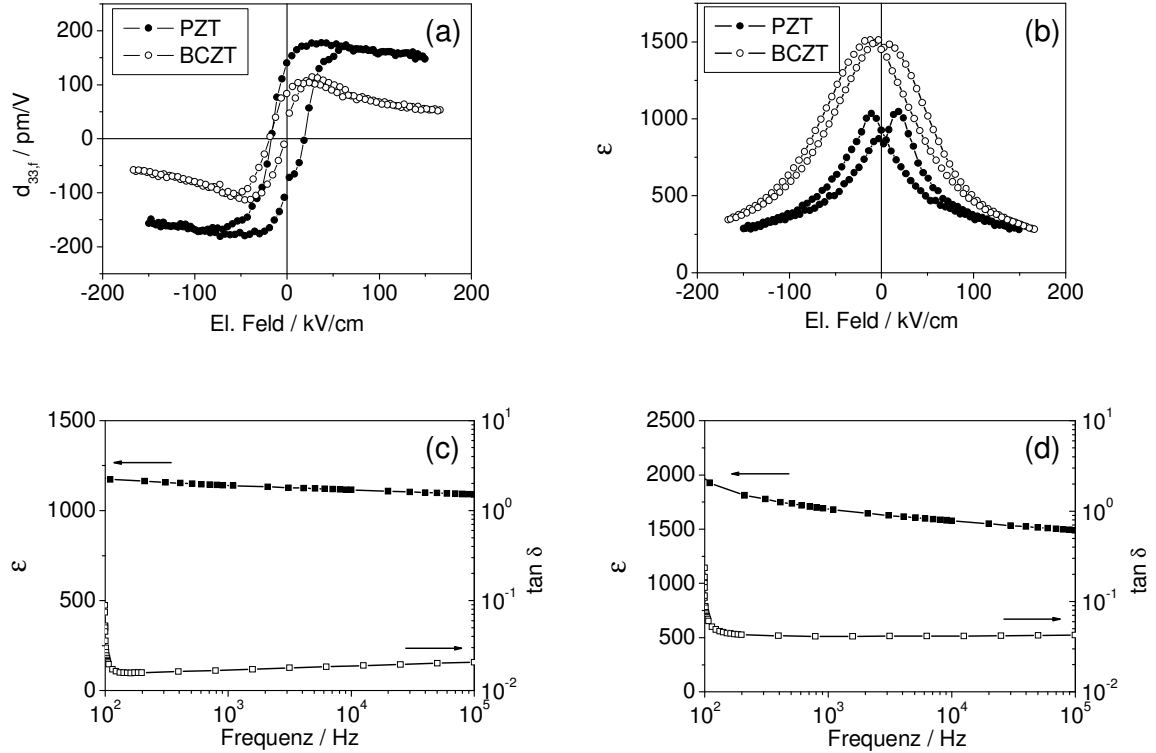


**Abb. 4.24:** Struktur von PZT-Schichten hergestellt über gepulste Laserabscheidung, (a) REM-Aufnahme der Bruchkante und (b) XRD-Diffraktogramm. Schichten auf LSMO/Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100).

Abb. 4.24 (a) zeigt eine 1 µm dicke PZT-Schicht auf LSMO/Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>-Substrat. Auch hier wird die ausgeprägte kolumnare Struktur der durch gepulste Laserabscheidung hergestellten Schicht deutlich. Abb. 4.24 (b) zeigt das XRD-Diffraktogramm dieser Schicht. Anhand des Röntgendiffraktogramms ist die Ausbildung der gewünschten (100)-Orientierung ersichtlich.

Abb. 4.25 zeigt die di- und piezoelektrischen Eigenschaften von PZT- und BCZT-Schichten im Vergleich, die zur Herstellung von ME-Kompositen genutzt wurden. Die (100)-orientierten PZT-Schichten zeigten im Durchschnitt einen effektiven piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33,f} = 160 \text{ pm/V}$  (siehe Abb. 4.25 (a)). Dieser piezoelektrische Koeffizient erscheint im Vergleich zu den Werten der PZT-Schichten, die durch CSD-Verfahren hergestellt worden sind und ebenfalls eine (100)-Orientierung zeigen, sehr hoch zu sein. Allerdings werden für PZT-Schichten mit einer starken Orientierung vergleichbare oder teilweise noch höhere Werte beobachtet. So fanden Sama et al. an gesputterten PZT-Schichten mit einer (100)-Orientierung einen piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33,f} = 155 \text{ pm/V}$  [Sama10]. Li et al. stellten über CSD-Verfahren Nb-dotierte PZT-Schichten her. Sie konnten bei einer Schichtdicke von 350 nm einen piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33,f} = 220 \text{ pm/V}$  bestimmen [Li10c]. Kim et al. stellten durch Sputterdeposition auf Siliziumwafer epitaktische, bis zu 4 µm dicke PZT-Schichten her. Durch Messungen mit einem piezoelektrischen Kraftmikroskop (PFM) konnte ein  $d_{33,f} = 330 \text{ pm/V}$  gemessen

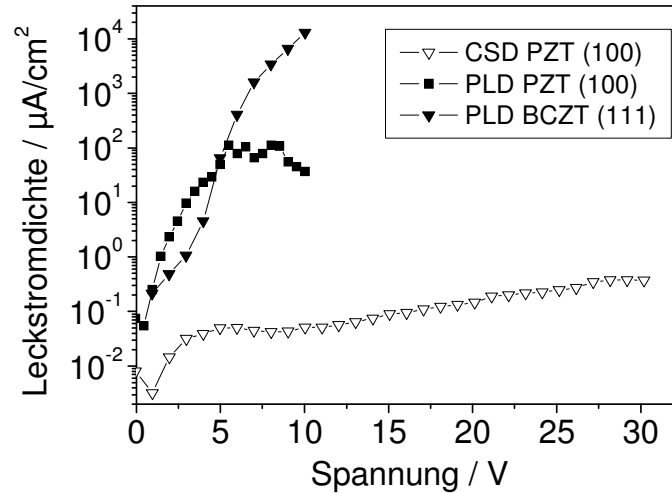
werden [Kim06]. Ebenfalls epitaktische Schichten mit einer Schichtdicke von 3  $\mu\text{m}$  hergestellt durch MOCVD erbrachten im PFM ein  $d_{33,f}$  von 199 bis 225 pm/V [Yang05].



**Abb. 4.25:** Di- und piezoelektrische Eigenschaften von PZT-Schichten und BCZT-Schichten im Vergleich, die zur Herstellung von ME-Kompositen genutzt wurden. (a) piezoelektrische Hysteresen und (b)  $\epsilon$  in Abhängigkeit des elektrischen Feldes von PZT- und BCZT-Schichten. Beide Messungen im Kleinsignal bei 5000 Hz. (c) und (d) Frequenzabhängigkeit von  $\epsilon$  und  $\tan \delta$ . (c) PZT und (d) BCZT.

Die BCZT-Schichten wiesen einen piezoelektrischen Koeffizienten von durchschnittlich  $d_{33,f} = 100 \text{ pm/V}$  auf (siehe Abb. 4.25 (a)). BCZT-Schichten mit einem hohen piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  (siehe Abschnitt 4.1.3) wurden absichtlich nicht als Piezoelektrikum für die Herstellung von ME-Kompositen genutzt, da nur Ausschnitte der Schichten diese hohen Koeffizienten zeigten. Für die hier besprochenen Komposite wurden deshalb Schichten verwendet, die über die gesamte Fläche der Schicht gleiche Werte aufwiesen. Des Weiteren zeigten die Ergebnisse, dass das Relaxorverhalten der BCZT-Schichten für eine Sensoranwendung nicht hinderlich ist, da bei der Anwendungstemperatur (Raumtemperatur) das Material sich entweder in einem nichtergodischen oder in einem ferroelektrischen Zustand befindet. In diesem Zustand ist die Nutzung als Sensormaterial

möglich. Befände sich das Material in einem ergodischen oder paraelektrischen Zustand wäre eine Sensoranwendung aufgrund der regellos orientierten Dipole nicht sinnvoll.



**Abb. 4.26:** Leckstrommessung von PZT- und BCZT-Schichten, PZT-Schichten wurden mittels PLD- oder CSD-Technik hergestellt, die BCZT-Schicht durch PLD.

Die Dielektrizitätskonstanten der beiden Schichten betragen im Falle der PZT-Schicht 900 und bei der verwendeten BCZT-Schicht ca. 1500 (beide Werte bei 5000 Hz) (siehe Abb. 4.25 (b)). Die Abb. 4.25 (c) und (d) zeigen die für Ferroelektrika typische Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und des Verlustwinkels  $\tan \delta$  dieser Schichten. Letzterer beträgt für die PZT-Schicht  $\tan \delta = 0,016$ . Für die BCZT-Schicht wurde ein Verlustwinkel von  $\tan \delta = 0,046$  bestimmt. Des Weiteren fällt auf, dass beide Schichten, die durch gepulste Laserabscheidung hergestellt worden sind, deutlich höhere Leckstromdichten aufweisen als PZT-Schichten, die durch CSD-Verfahren hergestellt worden sind (siehe Abb. 4.26). Als Grund für dieses Verhalten kann die Struktur der Schichten mit ihrem kolumnaren Aufbau gesehen werden. Im Gegensatz dazu steht die poly- und feinkristalline Natur der Schichten, die mittels CSD-Verfahren hergestellt werden. Die Grenzflächen der Kolumnen stellen im Grunde Korngrenzen dar. Diese sind gekennzeichnet durch eine Vielzahl von Fehlstellen, welche Beiträge zu der Leitfähigkeit liefern.

### ME-Komposite

Abb. 4.27 zeigt den schematischen Aufbau der untersuchten ME-Komposite. Die ferroelektrischen BCZT- und PZT-Schichten wurden durch gepulste Laserabscheidung hergestellt. Die auf der Rückseite der Substrate abgeschiedenen 4 µm dicken

magnetostriktiven FeCoSiB-Schichten wurden durch Sputterdeposition hergestellt. Die ME-Bieger waren insgesamt maximal 200  $\mu m$  dick, 10 mm lang und 1 mm breit. Die Schichtdicke der PZT-Schicht betrug 2  $\mu m$  und die der BCZT-Schicht 1,2  $\mu m$  (siehe Abb. 4.28).

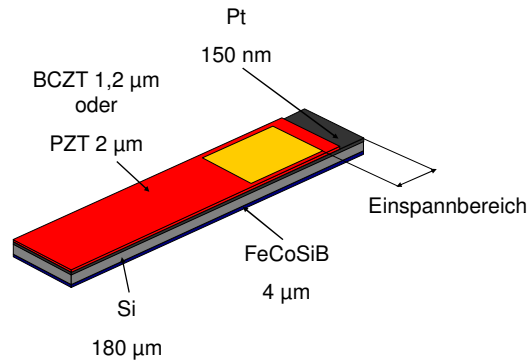
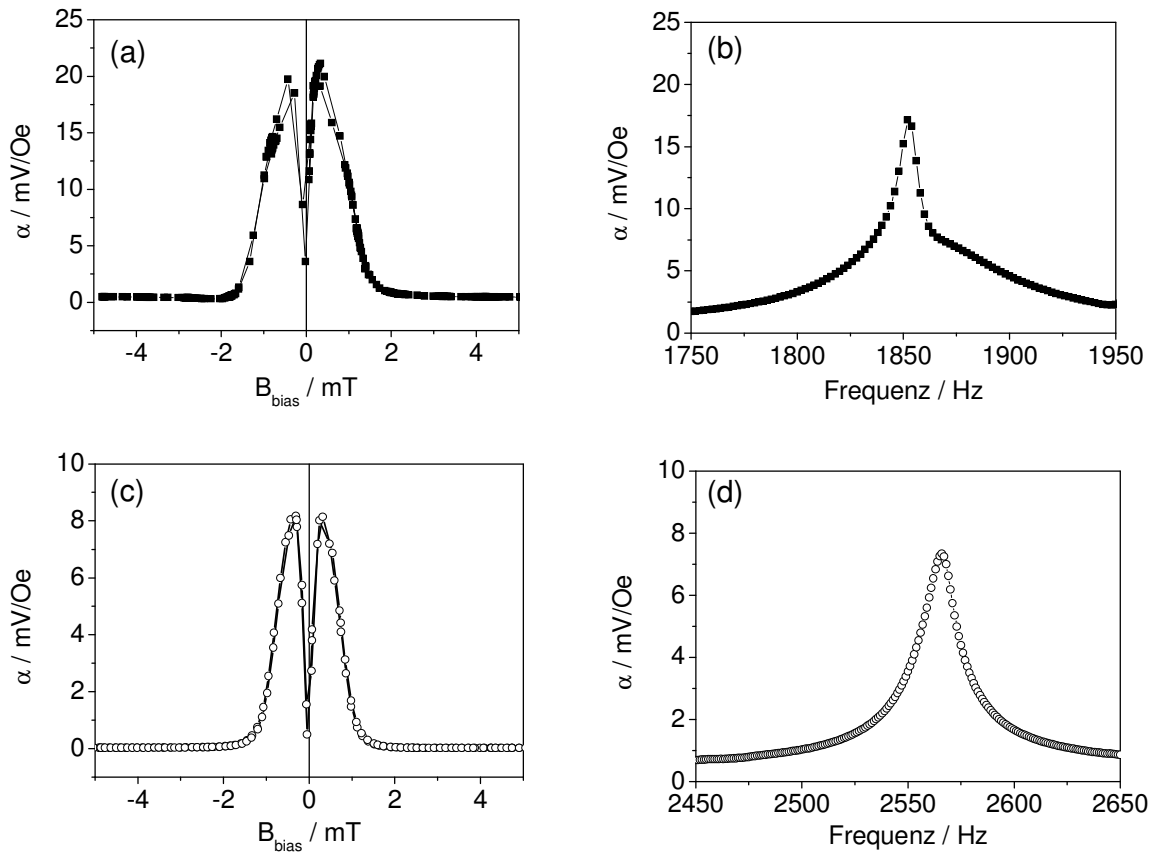


Abb. 4.28: Skizze des Aufbaus der untersuchten ME-Komposite.

Abb. 4.29 (a) und (b) zeigt die ME-Eigenschaften des Komposites mit PZT als piezoelektrischer Phase. Hier wird bei der Resonanzfrequenz von 1850 Hz (siehe Abb. 4.29 (b)) ein maximaler ME-Spannungskoeffizient von  $\alpha = 20 mV/Oe$  bei einem Biasfeld von  $B_{bias} = 0,5 mT$  bestimmt.

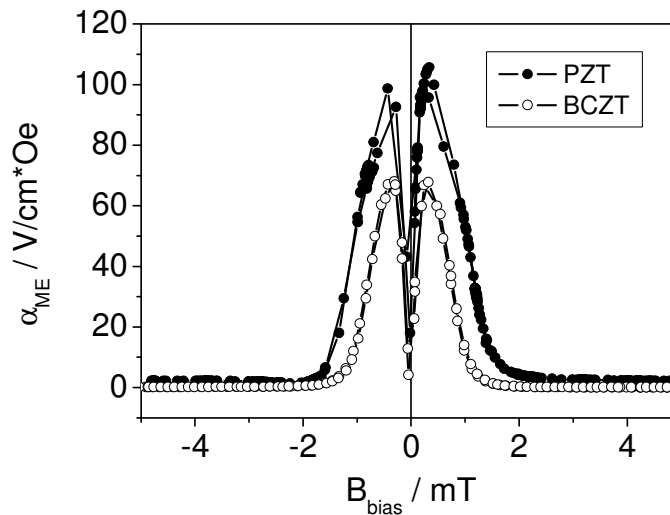
Komposite, die auf BCZT-Schichten basieren, zeigen ebenfalls deutlich den magnetoelektrischen Effekt. Im Arbeitspunkt bei einem Biasfeld von  $B_{bias} = 0,5 mT$  konnte ein maximaler ME-Spannungskoeffizient von  $\alpha = 8 mV/Oe$  in Resonanz (2566 Hz) bestimmt werden (siehe Abb. 4.29 (c) und (d)).

Abb. 4.30 zeigt die Abhängigkeit der ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$ , das heißt der Spannungskoeffizient  $\alpha$  normalisiert bezüglich der Schichtdicke, vom magnetischen Biasfeld  $B_{bias}$  der beiden Systeme im Vergleich. Hierbei wird deutlich, dass durch die PZT-Schichten die höheren magnetoelektrischen Spannungen generiert werden. Für das System PZT-FeCoSiB beträgt der ME-Koeffizient  $\alpha_{ME} = 100 V/cm \cdot Oe$ . Für die BCZT-FeCoSiB-Komposite kann ein ME-Koeffizient von  $\alpha_{ME} = 67 V/cm \cdot Oe$  bestimmt werden.



**Abb. 4.29: Magnetoelektrische Eigenschaften von PZT- und BCZT-Schichten. (a) Magnetoelektrischer Spannungskoeffizient der PZT-Schicht in Abhängigkeit des magnetischen Biasfeldes  $B_{\text{bias}}$  und (b) in Abhängigkeit der Frequenz am Arbeitspunkt. (c) Magnetoelektrischer Spannungskoeffizient der BCZT-Schicht in Abhängigkeit des magnetischen Biasfeldes  $B_{\text{bias}}$  und (d) in Abhängigkeit der Frequenz am Arbeitspunkt.**

Laut Gleichung 2.47 (siehe Kapitel 2.8) ist der ME-Koeffizient  $\alpha_{ME}$  proportional dem Quotienten  $d_{ij}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ . Bei den hier verwendeten Strukturen mit einem Aufbau im Plattenkondensatordesign wird der transversale  $d_{31}$ -Effekt genutzt. Da dieser für die vorliegenden Schichten nicht bestimmt werden konnte, werden an dieser Stelle die  $d_{33,f}$ -Werte der Schichten genutzt, um die Effekthöhe im Groben abschätzen zu können. Im Falle der PZT-Schichten ist dieser Quotient aufgrund des höheren piezoelektrischen Koeffizienten und der niedrigeren Dielektrizitätskonstante signifikant höher als im Falle der BCZT-Schichten. Somit werden auch die Unterschiede dieser beiden Komposite hinsichtlich ihrer ME-Eigenschaften erklärbar.



**Abb. 4.30:** Magnetoelektrischer Koeffizient  $\alpha_{ME}$  der PZT- und BCZT-Schicht in Abhängigkeit des magnetischen Biasfeldes  $B_{bias}$ , beide in Resonanz.

Die ME-Eigenschaften der Komposite, die durch gepulste Laserabscheidung hergestellt worden sind, zeigen im Vergleich zu den Kompositen, die in Kapitel 4.2 besprochen werden, deutlich schlechtere Eigenschaften. Komposite mit CSD-prozessierten PZT-Schichten zeigen mit einem magnetoelektrischen Koeffizienten von  $\alpha_{ME} = 1000 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  (siehe Abschnitt 4.2.4) einen um eine Größenordnung höheren Wert als die hier besprochenen PZT-basierenden Komposite. Als Grund können durchaus die hohen Leckströme der PLD-generierten Schichten angesehen werden. So ist vorstellbar, dass die Polung der ferroelektrischen Phase aufgrund der Leckströme nur unzureichend ist.

Im Vergleich zu ME-Kompositen, die ebenfalls durch gepulste Laserabscheidung aber auch durch CSD-Prozesse hergestellt wurden, sind die hier ermittelten Werte allerdings durchaus vielversprechend. Zhao et al. bestimmte an PZT-FeGa-Kompositen einen magnetoelektrischen Koeffizienten in Resonanz von  $\alpha_{ME} = 1,8 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  [Zhao09]. Komposite bestehend aus PZT/LNO/Ni zeigten bei Kambale et al. einen Koeffizienten von  $\alpha_{ME} = 8,5 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  [Kamb13]. Als letztes Beispiel sei ein Komposit genannt, der ebenfalls durch Laserablation hergestellt worden ist. Hierbei wurden  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf einer  $25 \mu\text{m}$  dicken Metglasfolie abgeschieden. Das Besondere bei diesem Komposit ist der Wegfall eines versteifenden Substrates und somit eine deutlich geringere Verklebung der Schicht auf dem Substrat. Das Resultat ist ein magnetoelektrischer Koeffizient von  $\alpha_{ME} = 60 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  bei einer Frequenz von 20 Hz [Wang11b].

## **4.4 PZT-Schichten hergestellt durch Abscheidung aus chemischen Lösungen (CSD)**

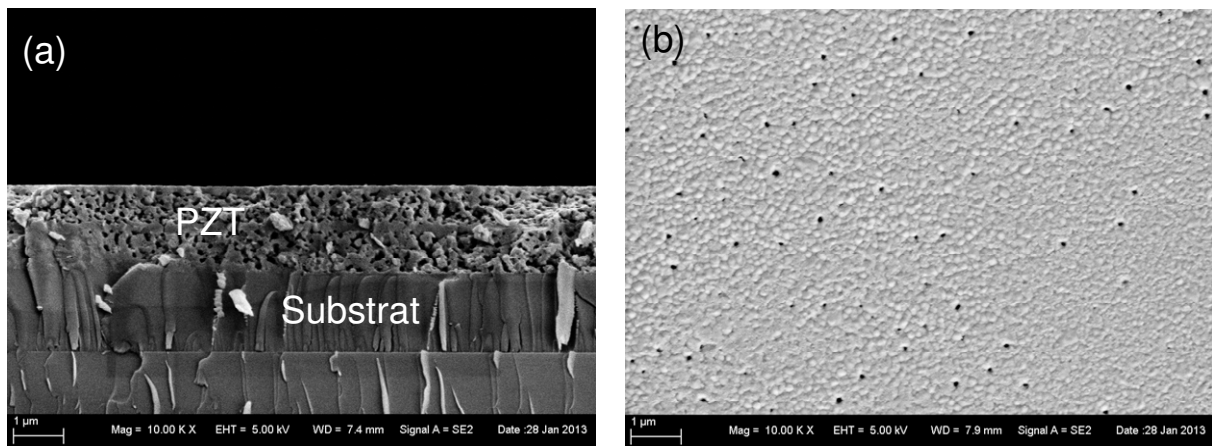
Seit der Entdeckung der herausragenden piezoelektrischen Eigenschaften von PZT vor nahezu 60 Jahren [Jaff54] ist diese Verbindung, speziell in Form von Schichten, das Material der Wahl für piezoelektrische Anwendungen in Sensoren oder Aktuatoren [Mura97], [Mura00] [Mura08], [Uchi08], [Polca10]. Zur Herstellung von PZT-Schichten existieren eine Vielzahl von Verfahren und Technologien [Izyu07]. Ziel hierbei ist immer die Integration der Herstellungsprozesse in bestehende, auf Silizium basierende MEMS-Technologien. Ein beeindruckendes Beispiel für eine gelungene Integration ist die naturgetreue Nachbildung von Insektenflügeln für Kleinstflugroboter mit auf PZT-basierenden Aktuatoren als Muskelersatz [Bron09].

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Herstellung und Charakterisierung von ME-Kompositen aus PZT als piezoelektrischer Phase und FeCoSiB als magnetostriktiver Phase. Die Herstellung der PZT-Schichten erfolgte durch Abscheidung von chemischen Lösungen (CSD-Verfahren). Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung der PZT-Schichten. Dies ist insbesondere deshalb entscheidend, da eine alternative Elektrodenkonfiguration, die ID-Elektroden, zur Messung der am Piezoelektrikum generierten elektrischen Spannung untersucht werden soll.

### **4.4.1 Mikrostruktur der durch CSD hergestellten PZT-Schichten**

Die PZT-Schichten wurden durch eine auf organischen Precursorlösungen basierende Methode hergestellt (CSD). Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben erfolgte die Herstellung der Schichten in verschiedenen Schritten. Die unterschiedlichen organischen Lösungen wurden durch Rotationsbeschichtung auf die Substrate aufgetragen. Danach erfolgte eine Pyrolyse der Schichten und so eine Überführung aus der organischen in eine oxidische amorphe Phase. Anschließend wurden die Schichten bei höheren Temperaturen in die gewünschte Struktur durch Kristallisation überführt. Wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, wurden drei Precursorlösungen zur Herstellung der PZT-Schichten verwendet.

Die *Precursorlösung 1* basiert neben den organischen Verbindungen für die spätere PZT-Phase auf einer Lösung mit einem Anteil von Polyvinylpyrrolidon (PVP). Dieses Additiv hat die Aufgabe, die Viskosität der Lösung zu erhöhen und während der Pyrolyse als Binder zu fungieren [Take01]. Der große Vorteil besteht darin, dass mit diesem Zusatz sehr dicke Schichten in einem Abscheidezyklus herstellbar sind [Kozu00]. Dies wird in Abb. 4.31 (a) auch deutlich sichtbar. Die Abbildung zeigt beispielhaft die hergestellten Schichten im Querschnitt. Hierbei entstand in zwei Beschichtungszyklen eine ca. 2  $\mu\text{m}$  dicke Schicht. Anhand dieser Aufnahme wird allerdings ein schon durch Kozuka et al. beschriebener Nachteil erkennbar. Die Schichten weisen trotz wiederholter Infiltration mit einer niedrigviskosen Precursorlösung (Lösung 2) eine deutliche Porosität auf [Kozu00]. Die Oberfläche (Abb. 4.31 b)) erweist sich, von einigen Poren abgesehen, als relativ dicht, das Restvolumen hingegen nicht. Anhand der Aufnahme der Bruchkante erkennt man auch deutlich, an welchen Stellen die niedrigviskose Infiltrationslösung zu einer dichteren Struktur führte. So findet man mittig und an der Oberfläche dichte Bereiche. Da im Anschluss der Abscheidung der PVP-haltigen Lösung die Infiltration stattfand und die Schichten in zwei Zyklen hergestellt worden sind, lässt dies die Schlussfolgerung zu, dass nur an den Oberflächen eine Infiltration stattfindet und somit die Ausbildung einer dichten Schicht auch nur dort zu beobachten ist.

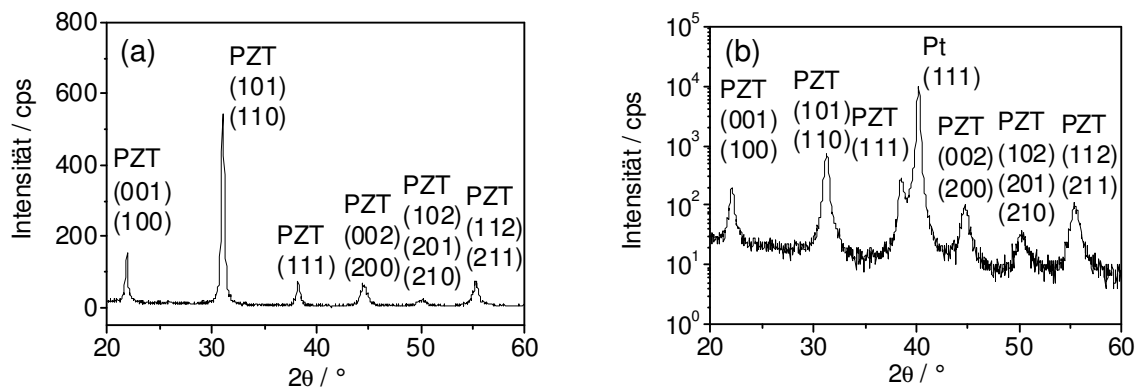


**Abb. 4.31:** Aufnahmen von PZT-Schichten hergestellt mit der Precursorlösung 1. (a) Bruchkante einer direkt auf einer 50 nm dicken  $\text{ZrO}_2$ -Schicht abgeschiedenen PZT-Schicht und (b) Oberfläche einer PZT-Schicht.

Die Abscheidung der Schichten fand auf mit Platin metallisierten Si-Wafern statt (s. Abschn. 3.1.3). Die Pt-Schicht dient hierbei als Unterelektrode für spätere Strukturen im



Plattenkondensatordesign. Die Verwendung von ID-Elektroden erfordert allerdings isolierende Substrate. Bei letzteren wurden auf thermisch oxidierten Si-Wafern eine dünne  $\text{ZrO}_2$ -Schicht (50 nm) als Diffusionsbarriere [Xu99], [Mura09a] durch eine nasschemische Methode aufgebracht oder alternativ eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (50 nm) durch ALD. In beiden Fällen beobachtet man nach der finalen Temperaturbehandlung der Schichten bei 800 °C für 20 Minuten die vollständige Kristallisation der PZT-Phase, wie aus den XRD-Diffraktogrammen deutlich wird (Abb. 4.32). Die Schichten kristallisieren unabhängig vom verwendeten Substrat polykristallin und nicht orientiert in der gewünschten perowskitischen PZT-Phase. Unerwünschte Zweitphasen wie Pyrochlor sind nicht ersichtlich.

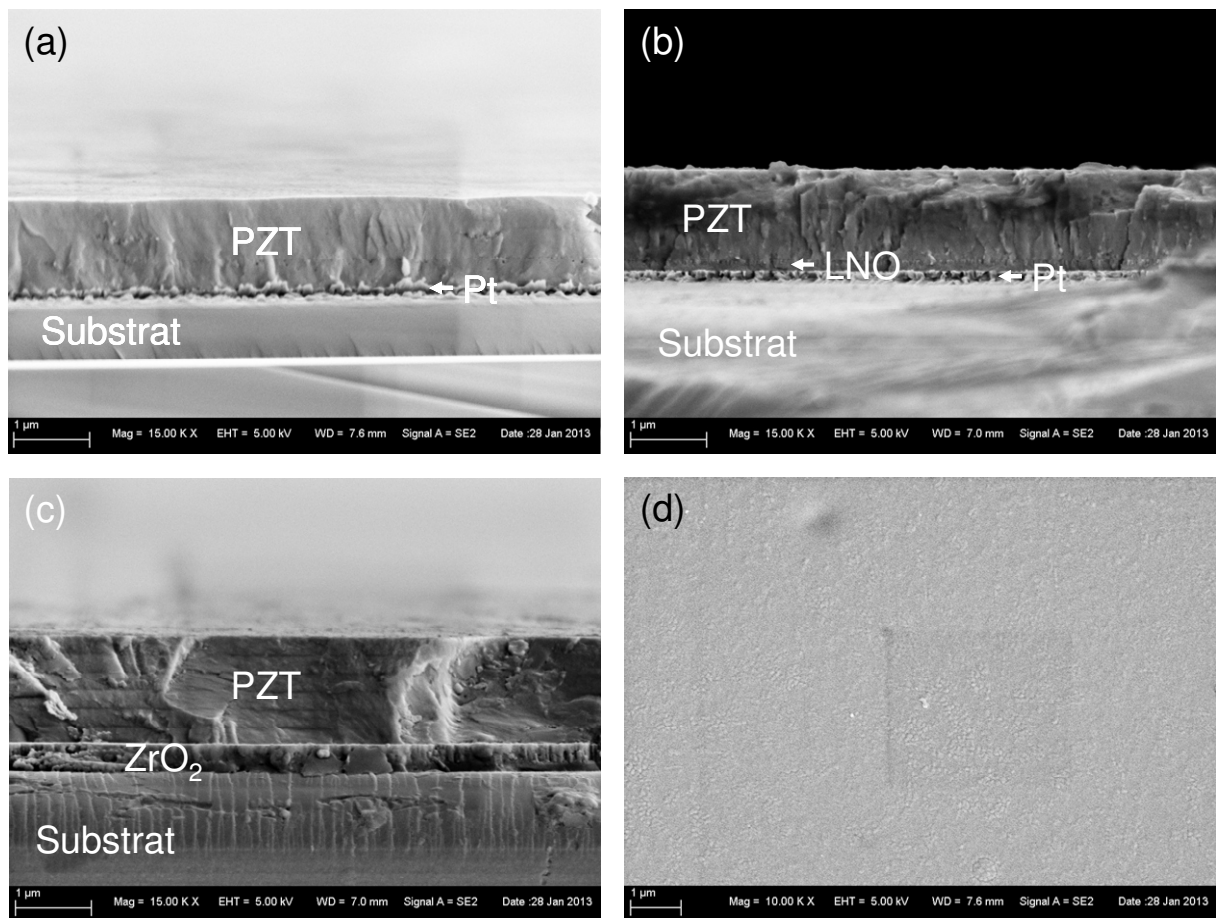


**Abb. 4.32:** XRD-Diffraktogramme von PZT-Schichten hergestellt mit der Precursorlösung 1. (a) PZT auf einer 50 nm dicken  $\text{ZrO}_2$ -Schicht und (b) PZT auf Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (Pt (111) orientiert).

Im Gegensatz zu den bisher behandelten PZT-Schichten stehen die Schichten, die mit der *Precursorlösung 2* hergestellt worden sind. Diese Lösung stellt einen Ansatz dar, der in abgewandelter Form relativ oft in der Literatur als Precursor für PZT-Schichten beschrieben wird [Budd85], [Lede03]. Anhand der Bruchkanten (Abb. 4.33 (a)-(c)) und der Oberfläche der Schicht (Abb. 4.33 (d)) wird deutlich, dass die Schichten dicht und ohne Porosität sind. Allerdings wird pro Beschichtungszyklus nur eine Schichtdicke von maximal 100 nm erreicht. Daraus wird ersichtlich, dass für zum ersteren Ansatz vergleichbare Schichten mit 2 µm Dicke mehr als 20 Beschichtungszyklen notwendig sind.

Werden die Schichten auf mit Pt metallisierten Si-Wafern abgeschieden, dienen die (111)-orientierten Pt-Schichten auch als Keimbildungsschichten für die darauf abgeschiedenen PZT-Schichten. Berechnungen zur Keimbildung von PZT-Schichten auf (111)-orientierten Pt-Schichten zeigten, dass die Bildung einer (111)-Orientierung der PZT-Schicht eher favorisiert wird als eine (100)-Orientierung [Mura06]. Dies wird anhand Abb. 4.34 (a) deutlich. Gleich

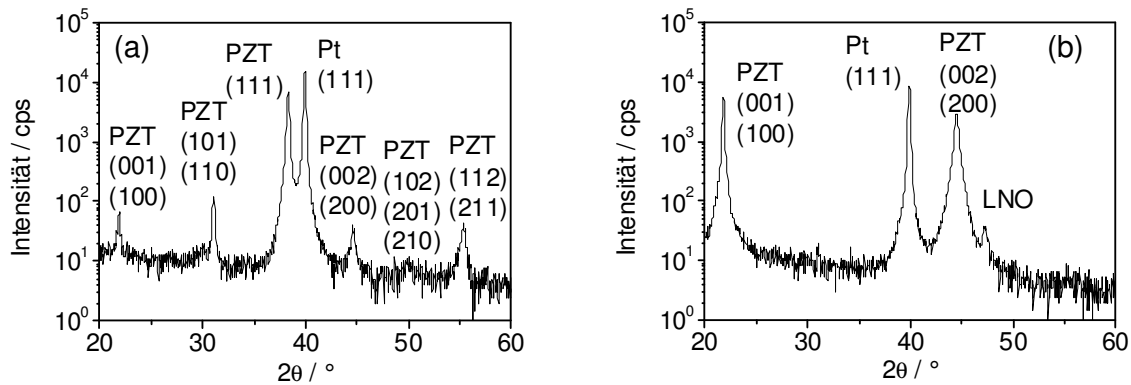
ob die durch Verdampfung oder durch Kathodenzerstäubung hergestellten (111)-orientierten Pt Schichten als Substrat verwendet werden, nach dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Herstellungsverfahren erhält man eine ebenfalls (111)-orientierte PZT Schicht. Allerdings wird hinsichtlich der piezoelektrischen Eigenschaften eher eine (100)-Orientierung der PZT-Schicht gewünscht. Dies zeigen sowohl theoretische Berechnungen durch Ouya et al. [Ouya06b] oder durch Du et al. [Du98], als auch die experimentelle Überprüfung an vorzugsorientierten PZT-Schichten [Cala07], [Lede03].



**Abb. 4.33: REM-Aufnahmen von PZT-Schichten hergestellt mit der Precursurlösung 2. (a) Bruchkante einer direkt auf einer (111) orientierten Pt-Schicht abgeschiedenen PZT-Schicht, (b) auf Pt (111) mit LNO-Schicht, (c) auf 300 nm dicken ZrO<sub>2</sub>-Schicht auf Si/SiO<sub>2</sub> und (d) Oberfläche einer PZT-Schicht.**

Eine (100)-Orientierung mittels CSD-Techniken zu erreichen, ist einerseits direkt auf einer (111)-orientierten Pt-Schicht durch Wahl der Abscheidungsparameter möglich [Chen98], [Choi05], [Cala07], [Lede03], andererseits kann man eine andere Keimbildungsstarterschicht verwenden. Hierfür bieten sich verschiedene in der Perowskitstruktur kristallisierende Verbindungen an. Eine dieser Verbindungen ist das elektrisch leitende Oxid  $LaNiO_3$  (LNO).

LNO-Schichten können direkt auf Silizium oder auf einer orientierten Pt-Schicht aufgebracht werden und dienen aufgrund ihrer auf dem Substrat eingenommen Vorzugsorientierung als Keimbildungsschicht für ein (100)-orientiertes Wachstum der PZT-Schicht [Yang95], [Kim01], [Zhu04], [Wang05].



**Abb. 4.34: XRD Diffraktogramme von PZT-Schichten hergestellt mit der Precursorlösung 2, (a) direkt auf (111)-orientierter Pt-Schicht und (b) auf 120 nm dicker LNO-Schicht. In beiden Fällen handelt es sich um eine ca. 2  $\mu\text{m}$  dick PZT-Schicht.**

Für den Ansatz einer (100)-orientierten PZT-Schicht wurden in der vorliegenden Arbeit 120 nm dicke LNO-Schichten auf (111)-orientierten Pt-Schichten auf Silizium verwendet. Sie wurden am Institut für Siliziumtechnologie (ISIT) durch Kathodenzerstäubung im Rahmen einer Masterarbeit durch Herrn Torben Dankwort hergestellt und dem Autor dankenswerterweise zur Verfügung gestellt [Dank13]. Die Bruchkante einer PZT-Schicht auf der LNO-Schicht zeigt Abb. 4.33 (b). Das Röntgendiffraktogramm einer PZT-Schicht auf der LNO-Keimschicht zeigt Abb. 4.34 (b). Es zeigt die nahezu vollständige Vorzugsorientierung der ca. 2  $\mu\text{m}$  dicken PZT-Schicht auf diesem Substrat.

Für den Ansatz der Verwendung von interdigitalen Elektroden (ID-Elektroden) müssen die PZT-Schichten auf einem isolierenden Substrat abgeschieden werden. Dies bedeutet, dass die bisher genutzten platiniierten Siliziumwafer als Substrate nicht nutzbar sind. Im Bereich des „Energy Harvesting“ werden ebenfalls PZT-Schichten mit ID-Elektroden benutzt. Hier werden als Substrate Siliziumwafer mit einer amorphen  $\text{SiO}_2$ -Schicht verwendet und darauf 50 nm bis 300 nm dicke kristalline  $\text{ZrO}_2$ - oder  $\text{TiO}_2$ -Schichten aufgebracht [Xu99], [Zhou02], [Zhan03], [Mura09a]. Diese dienen als Passivierungsschicht und als Diffusionsbarriere [Xu99], [Mura09a]. Deshalb wurden die Substrate für PZT-Schichten der Precursorlösung 2 mit einer ca. 300 nm dicken  $\text{ZrO}_2$ - bzw. mit einer 50 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht versehen. Die

ZrO<sub>2</sub>-Schichten wurden durch einen CSD-Prozess und die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten durch ALD hergestellt und direkt auf der SiO<sub>2</sub>-Schicht des Siliziumwafers abgeschieden. Die ZrO<sub>2</sub>-Schicht kristallisiert nahezu vollständig in der tetragonalen Modifikation, nur ein kleiner Peak des Diffraktogramms ist der monoklinen Phase zuzuordnen (siehe Abb. 4.35 (a)). Die durch ALD hergestellten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten sind hingegen mit den genutzten röntgenographischen Methoden nicht sichtbar. Wird eine 2 µm dicke PZT-Schicht auf diesen Passivierungsschichten abgeschieden, kristallisiert diese in der erwünschten perowskitischen PZT-Phase allerdings in Form einer polykristallinen unorientierten Schicht. Die Morphologie der Bruchkante einer solchen Schicht zeigt Abb. 4.33 (c).

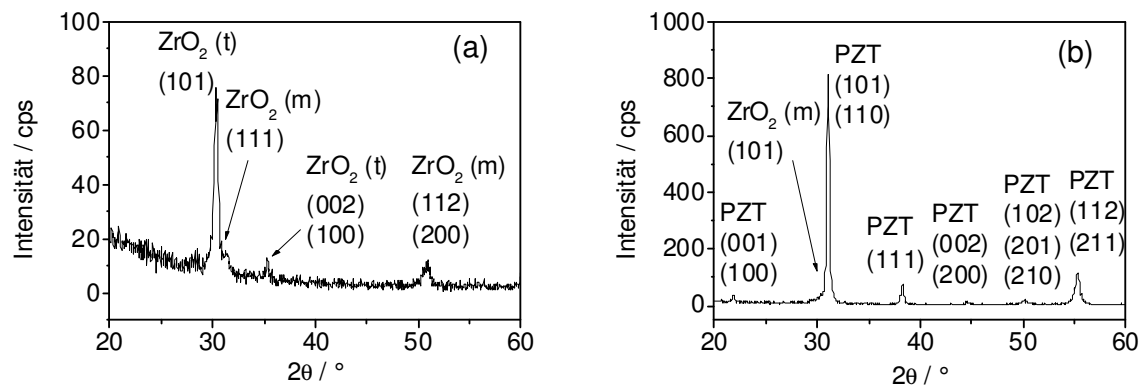


Abb. 4.35: XRD-Diffraktogramme einer (a) 300 nm dicken ZrO<sub>2</sub>-Schicht auf SiO<sub>2</sub>/Si und (b) einer PZT-Schicht abgeschieden auf ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. In beiden Fällen handelt es sich um eine ca. 2 µm dick PZT-Schicht hergestellt mit der Precursorlösung 2. (m) markiert die monokline und (t) die tetragonale Phase der ZrO<sub>2</sub>-Schicht.

Der Forderung nach einem isolierenden Substrat wäre Genüge getan, wenn man die PZT-Schicht direkt auf der SiO<sub>2</sub>-Schicht des Siliziumwafers abscheiden würde. Allerdings beobachtet man nach der Abscheidung von vier Schichten (vier Schichten entsprechen einem Beschichtungszyklus), dass die Schicht vollständig von Rissen nach der Kristallisation bei 700 °C für 5 Minuten durchzogen ist. Hierbei kristallisiert auch nicht die perowskitische PZT-Phase sondern nur die Pyrochlorphase. Das Röntgendiffraktogramm einer solchen Schicht zeigt Abb. 4.36, Kurve i. Erst auf einer ZrO<sub>2</sub>- oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht kristallisiert die PZT-Schicht in der gewünschten perowskitischen Phase. Dies ist den Röntgendiffraktogrammen der PZT-Schicht auf der ZrO<sub>2</sub>-Schicht (Abb. 4.36, Kurve ii) und auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht (Abb. 4.36, Kurve iii) deutlich zu entnehmen. Trotz des Vorhandenseins eines gewissen Anteils von Pyrochlor sind die Schichten frei von Rissen. Nach Beendigung des gesamten Beschichtungsvorganges, welcher auch eine längere Kristallisationszeit von 30 Minuten

beinhaltet, ist dieser unerwünschte Anteil nicht mehr nachweisbar, wie dem Röntgendiffraktogramm der Abb. 4.35 (b) deutlich zu entnehmen ist. Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass die angedachte Aufgabe der  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten als Passivierungsschicht bzw. als Diffusionsbarriere von diesen erfüllt wird.

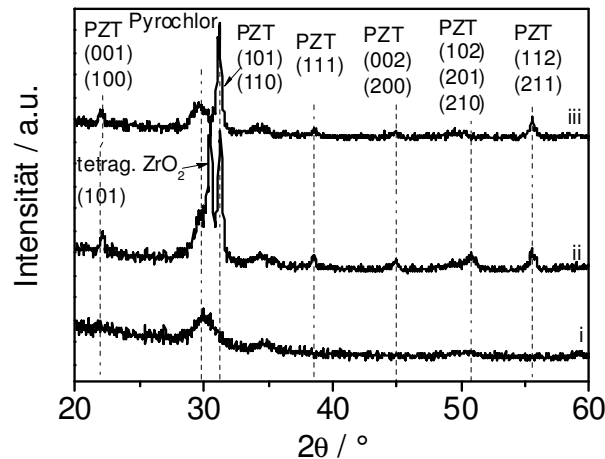
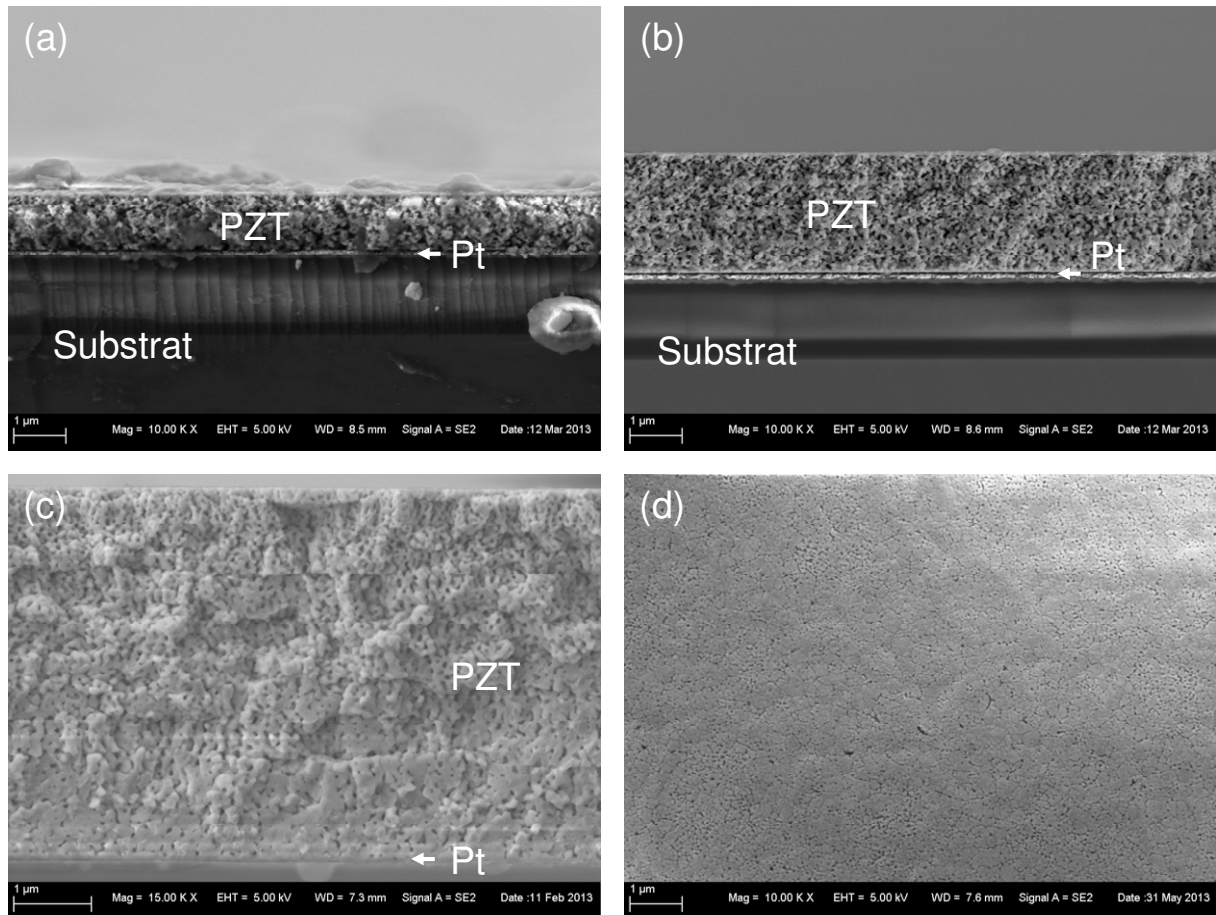


Abb. 4.36: XRD Diffraktogramme einer ca. 400 nm dicken PZT-Schicht kristallisiert bei 700 °C für 5 min auf unterschiedlichen Substraten. (i) PZT-Schicht auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , (ii) PZT-Schicht auf 300 nm dicker  $\text{ZrO}_2$ -Schicht auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  und (iii) einer PZT-Schicht auf 50 nm dicker  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Die PZT-Schichten wurden jeweils mit der Precursorlösung 2 hergestellt.

PZT-Schichten, die mit der *Precursorlösung 3* hergestellt worden sind, nehmen in der Methodik einen Mittelplatz zwischen der Lösung 1 und 2 ein. Die Herstellung erfolgte analog zu der Precursorlösung 2, allerdings mit einer erhöhten Konzentration. Des Weiteren wurde ähnlich zur Precursorlösung 1 PVP zur Erhöhung der Viskosität zugegeben. Dies zeigt sich insbesondere in der erhöhten Schichtdicke bei der Abscheidung einer Schicht. Sie beträgt ca. 500 nm, im Gegensatz zu ca. 100 nm im Falle der Lösung 2. Abb. 4.37 (a) – (c) zeigt beispielhaft Bruchkanten der Schichten bei unterschiedlicher Beschichtungsanzahl. Hierbei wird deutlich, dass auch hier die Verwendung von PVP zu einer erhöhten Porosität in den Schichten führt. Allerdings wird auch ersichtlich, dass bei einer zehnfachen Beschichtung, die Schicht nahe dem Substrat deutlich dichter wirkt. Der Grund ist die wiederholte Beschichtung einhergehend mit einer Infiltration der gesamten Schicht. Insgesamt wirken die Schichten, die mit der Lösung 3 hergestellt wurden, weniger porös als die Schichten der ebenfalls PVP enthaltenden Lösung 1.



**Abb. 4.37: REM-Aufnahmen von Schichten hergestellt mit der Precursorlösung 3 (a) ca. 1 µm dicke Schicht, zweifach beschichtet, (b) ca. 2 µm dicke Schicht, vierfach beschichtet, (c) ca. 5 µm dicke Schicht, zehnfach beschichtet und (d) Oberfläche einer zehnfach beschichteten Schicht. Alle auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si.**

Analog zu Schichten der Lösung 1 kristallisieren Schichten der Lösung 3 unabhängig vom verwendeten Substrat unorientiert polykristallin in der gewünschten perowskitischen Phase von PZT. Abb. 4.38 (a) zeigt das Röntgendiffraktogramm einer 5 µm dicken Schicht auf Pt (111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si und Abb. 4.38 (b) zeigt das Diffraktogramm einer ähnlich dicken Schicht auf dem isolierenden Substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. In beiden Fällen ist PZT einphasig, unerwünschtes Pyrochlor ist nicht nachweisbar.

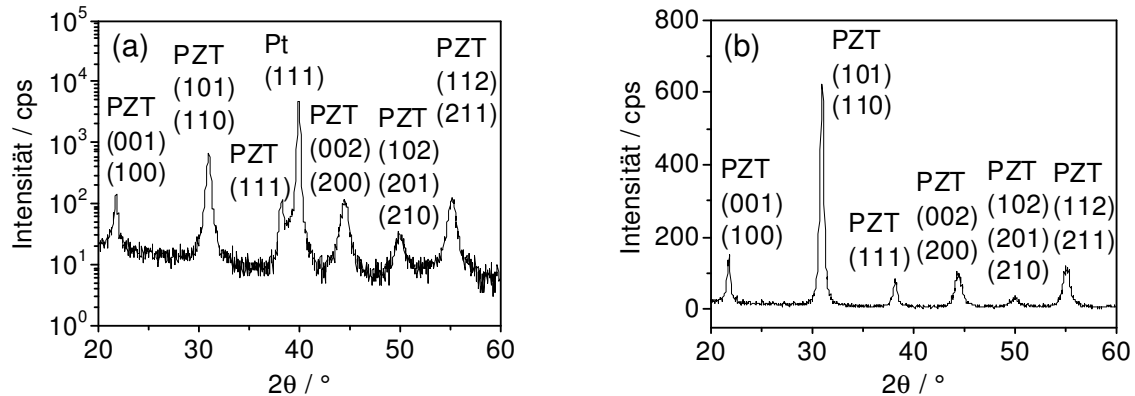


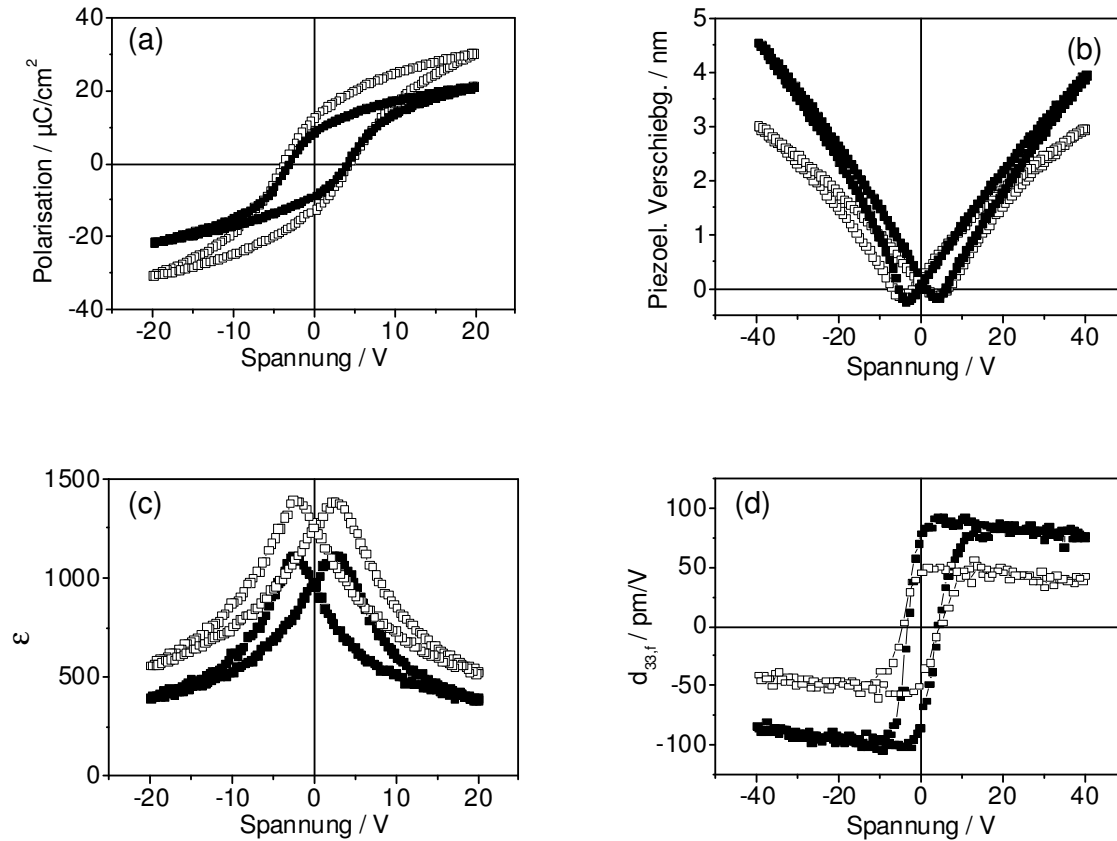
Abb. 4.38: XRD-Diffraktogramme von PZT-Schichten hergestellt mit der Precursorlösung 3. (a) 5 µm dicke PZT-Schicht auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si und (b)) 5 µm dicke PZT-Schicht auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50 nm dick).

#### 4.4.2 Di- und piezoelektrische Eigenschaften der PZT-Schichten

Das vorangegangene Kapitel zeigte, dass je nach Auswahl der Precursorlösung und des verwendeten Substrates PZT-Schichten mit unterschiedlicher Morphologie und Struktur, insbesondere hinsichtlich der Orientierung, herstellbar sind. Im Folgenden soll dieser Einfluss der Struktur auf die di- und piezoelektrischen Eigenschaften gezeigt werden.

##### *Schichten auf Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si*

Mit der Precursorlösung 2 konnten auf den orientierten Substraten Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si und LNO/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si stark vorzugsorientierte und dichte Schichten hergestellt werden. Direkt auf Pt wuchsen die Schichten mit einer (111)-Orientierung auf. Eine (100)-Orientierung wurde hingegen auf orientierten LNO Schichten erhalten. Abb. 4.39 (a) – (d) zeigt die di- und piezoelektrischen Eigenschaften solch orientierter Schichten. Anhand der ferroelektrischen Hysteresen wird deutlich, dass eine Orientierung in (111)-Richtung zu höheren Sättigungspolarisationen, höherer Remanenz und höheren Koerzitivfeldern gegenüber einer (100)-Orientierung führt (Abb. 4.39 (a)). Auch führt eine (111)-Orientierung zu einer höheren Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  (Abb. 4.39 (c)). Dieses Verhalten wird auch beispielsweise von Chen et al. an PZT-Schichten, hergestellt durch das Sol-Gel-Verfahren [Chen98], aber auch an gesputterten PZT-Schichten von Kalpat et al. [Kalp01] beobachtet. Letzterer gibt allerdings eine höhere Dielektrizitätskonstante für eine (100)-orientierte Schicht an [Kalp01].



**Abb. 4.39:** Di- und piezoelektrische Eigenschaften von 1,2  $\mu\text{m}$  dicken PZT-Schichten hergestellt mit der Precursorlösung 2, (a) ferroelektrische Hysterese, (b) piezoelektrische Verschiebung, (c) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit der Spannung V und (d) der effektive piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  in Abhängigkeit der Spannung. Geschlossene Symbole zeigen eine Schicht mit (100)- und offene Symbole eine Schicht mit (111)-Orientierung.

Weit interessanter sind die piezoelektrischen Eigenschaften. Weisen die Schichten eine (100)-Orientierung auf, beträgt der effektive piezoelektrische Koeffizient ca. 100  $\text{pm}/\text{V}$ . Deutlich kleiner ist dieser bei einer Orientierung in (111)-Richtung mit einem  $d_{33,f} = 60 \text{ pm}/\text{V}$  (siehe Abb. 4.39 (b) und (d)). Über ähnliche Werte von Schichten, die durch das Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, berichteten Park et al. [Park05a]. Lerdermann et al. fanden ein  $d_{33,f} = 85 \text{ pm}/\text{V}$  für eine (100)-orientierte ca. 2  $\mu\text{m}$  dicke PZT-Schicht, die ebenfalls durch das Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde. Durch Anlegen eines elektrischen Biasfeldes wurde der Wert auf 120  $\text{pm}/\text{V}$  erhöht [Lede03]. Ebenso wurde eine Abhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten von der Orientierung bei gesputterten PZT-Schichten gefunden [Park05b]. Für eine 1,4  $\mu\text{m}$  dicke (100)-orientierte Schicht wurde ein  $d_{33,f} = 122 \text{ pC}/\text{N}$  gefunden und für eine ebenso (100)-orientierte, allerdings 4  $\mu\text{m}$  dicke Schicht ein



$d_{33,f}$  von  $170 \text{ pC/N}$  [Park05b]. Hierbei sollte allerdings die Abhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten mit in Betracht gezogen werden. Werden PZT-Schichten dicker, wird eine Zunahme des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  beobachtet. Der Grund ist die verringerte Verklemmung der Schicht mit dem Substrat [Ste98]. Durch Arbeiten von Lian et al. ist die Abhängigkeit des  $d_{33,f}$  von der Schichtdicke anhand von unterschiedlich orientierten PZT-Schichten gezeigt worden [Lian00]. Eine ausgeprägte Abhängigkeit des effektiven piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  von der Schichtdicke fand auch Sama et al. an bis zu 800 nm dicken gesputterten PZT-Schichten. Bei dieser Arbeit wurde eine (100)-Orientierung der PZT-Schichten durch (200)-orientierte Pt-Schichten mit darauf ebenso orientierten LNO-Schichten erreicht. Das Ergebnis ist ein effektiver piezoelektrischer Koeffizient von  $d_{33,f} = 155 \text{ pm/V}$  [Sama10]. Tabelle 4.5 zeigt zusammengefasst die Werte aus der Literatur.

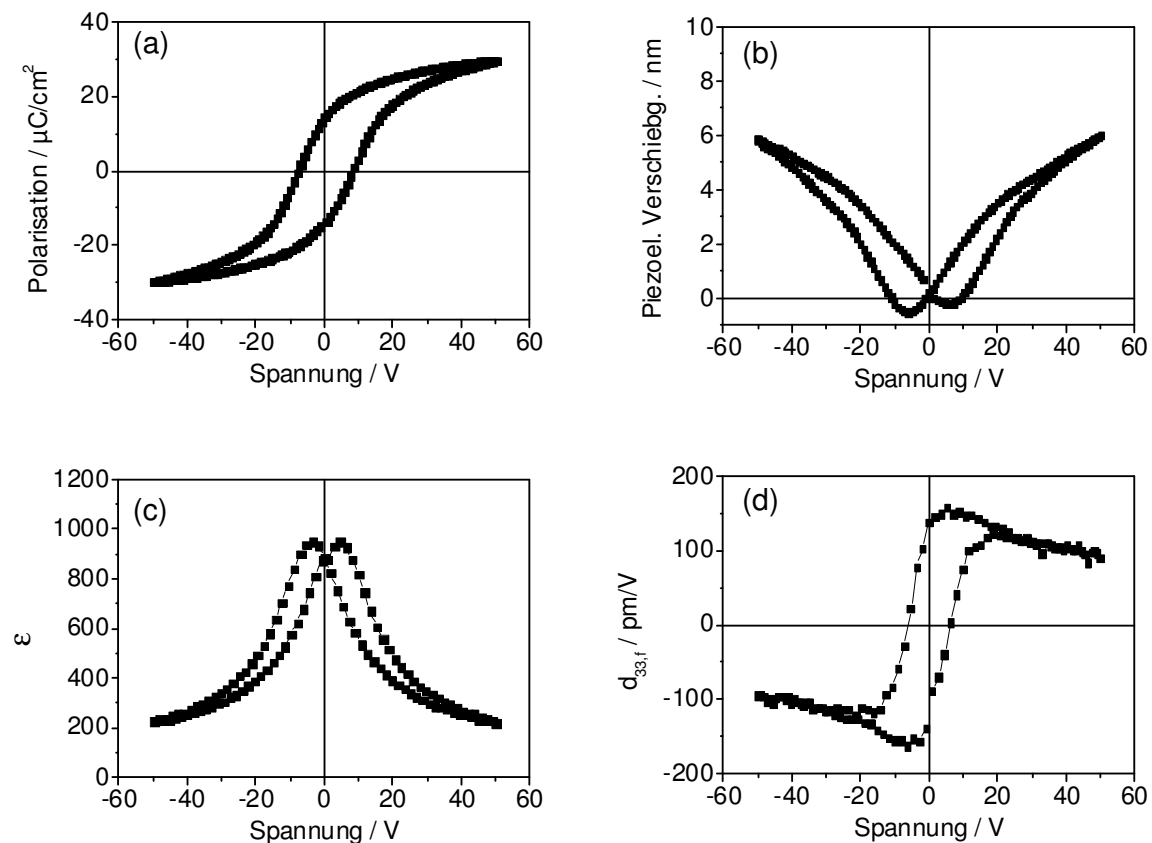
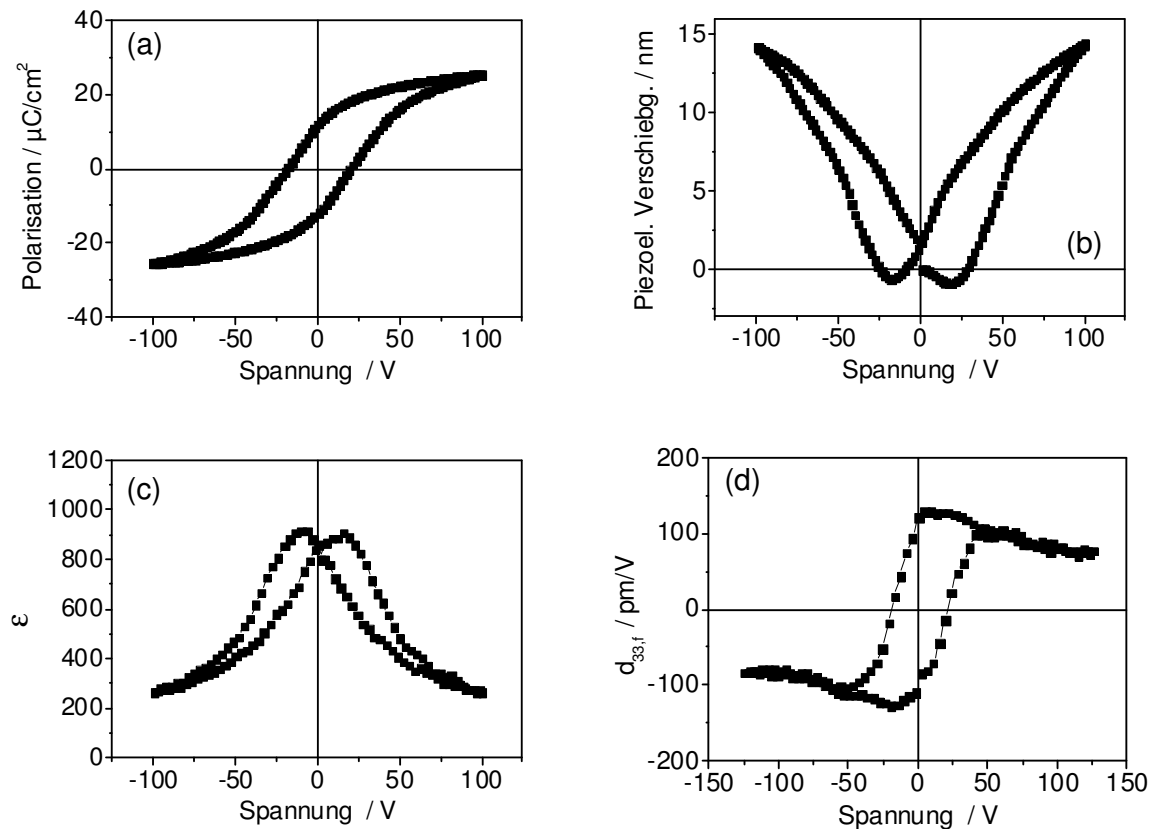


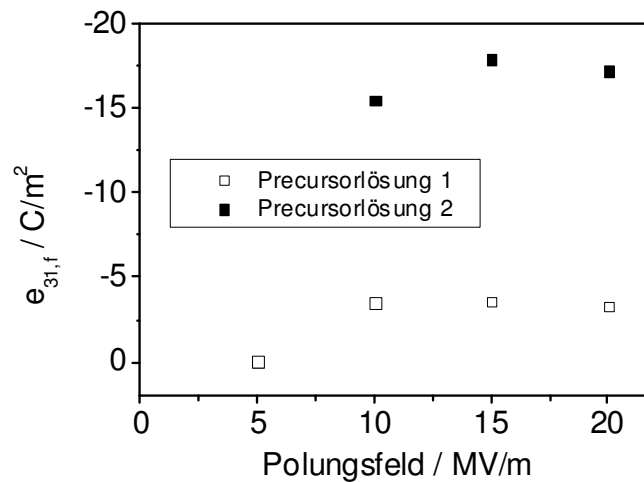
Abb. 4.40: Di- und piezoelektrische Eigenschaften von  $2 \mu\text{m}$  dicken PZT-Schichten hergestellt mit der Precursorlösung 1 auf  $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , (a) ferroelektrische Hysterese, (b) piezoelektrische Verschiebung, (c) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit der Spannung  $V$  und (d) der effektive piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  in Abhängigkeit der Spannung  $V$ .

Abb. 4.40 und Abb. 4.41 zeigen die di- und piezoelektrischen Eigenschaften der Schichten, die aus den Precursurlösungen 1 und 3 hergestellt worden sind. Beide Lösungen führen zu unorientierten, polykristallinen Schichten. In beiden Fällen wird eine mehr oder weniger ausgeprägte Porosität der Schichten beobachtet. Dies führt dazu, dass beide Precursurlösungen zu PZT-Schichten mit ähnlichen di- und piezoelektrischen Eigenschaften führen. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  liegt im Falle der Lösung 1 bei 880 (siehe Abb. 4.40 (c)), im Falle der Lösung 3 bei 820 (siehe Abb. 4.41 (c)). Die piezoelektrischen Eigenschaften dieser Schichten profitieren von der Porosität. Die ca. 2  $\mu\text{m}$  dicken PZT-Schichten, die aus dem Precursor 1 hergestellt wurden, weisen einen effektiven piezoelektrischen Koeffizienten von  $d_{33,f} = 150 \text{ pm/V}$  auf (siehe Abb. 4.40 (b) und (d)). Der piezoelektrische Koeffizient von den 5,3  $\mu\text{m}$  dicken Schichten der Lösung 3 beträgt  $d_{33,f} = 130 \text{ pm/V}$  (siehe Abb. 4.41 (b) und (d)).



**Abb. 4.41: Di- und piezoelektrische Eigenschaften von 5,3  $\mu\text{m}$  dicken PZT-Schichten hergestellt mit der Precursurlösung 3 auf Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, (a) ferroelektrische Hysterese, (b) piezoelektrische Verschiebung, (c) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit der Spannung V und (d) der effektive piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  in Abhängigkeit der Spannung V.**

Diese Werte sind deutlich höher als bei den dichten und orientierten, der aus Lösung 2 hergestellten Schichten. Den Aussagen von Ramesh et al. folgend, sollten die piezoelektrischen Eigenschaften von orientierten PZT-Schichten um mehr als Faktor zwei höher sein als im Falle von unorientierten Schichten. Übertroffen in ihren piezoelektrischen Eigenschaften werden orientierte Schichten hingegen nur noch von epitaktisch gewachsenen Schichten [Rame02]. Der Grund der außergewöhnlichen hohen piezoelektrischen Konstanten ist in der Struktur zu suchen, speziell in der Porosität. Diese führt zu einer verringerten Verklemmung der Schicht mit dem Substrat und somit zu einem vergrößerten piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  [Mura09b]. Gleichzeitig sinkt mit steigender Porosität der piezoelektrische Ladungskoeffizient  $e_{31,f}$  [Mura09b]. Dies wird deutlich anhand Abb. 4.42. Es zeigt den gemessenen piezoelektrischen Koeffizienten  $e_{31,f}$  in Abhängigkeit des elektrischen Polungsfeldes. Die Messungen wurden durch Herrn Dirk Kaden und Herrn Thorben Dankwort am Institut für Siliziumforschung ISIT durchgeführt.



**Abb. 4.42:** Abhängigkeit des piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{31,f}$  vom Polungsfeld. Die elektrische Polung erfolgte bei 140 °C für 15 Minuten. Während des Aufheizens und Abkühlens war das Feld angelegt. Offene Symbole stehen für Schichten der Precursorlösung 1 mit einer ausgewiesenen Porosität und die geschlossenen Symbole für die (100)-orientierten dichten Schichten der Precursorlösung 2.

Durch diese Messungen wird der Unterschied zwischen porösen und dichten, orientierten Schichten deutlich. Schichten der Precursorlösung 2 auf LNO/Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si zeigen ab einem Polungsfeld von 10 MV/m einen piezoelektrischen Koeffizienten  $e_{31,f}$  von  $-15,5 C/m^2$ , wohingegen die porösen Schichten der Lösung 1 ein  $e_{31,f}$  von  $-3,5 C/m^2$

aufweisen. Trotz des höheren piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  ist der Koeffizient  $e_{31,f}$  aufgrund der Porosität und der damit verbundenen geringeren Verklebung der Schicht am Substrat geringer. Dies bedeutet gleichzeitig, dass der gemessene piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  der Schicht weniger ein Kennwert des Werkstoffes PZT ist, sondern Kennzeichen einer realen Schicht mit Poren ist. Für Schichten, die im Gebiet der Sensorik angewendet werden sollen, kommt somit dem piezoelektrischen Koeffizienten  $e_{31,f}$  eine größere Bedeutung zu. Er spiegelt die tatsächlichen, durch eine mechanische Verformung induzierten und generierten Ladungen wieder. Der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  ist hingegen die Antwort der piezoelektrischen Schicht in Form einer mechanischen Dehnung auf ein externes elektrisches Feld und somit interessant für Anwendungen in der Aktuatorik.

Eine Zusammenfassung der di- und piezoelektrischen Eigenschaften der untersuchten PZT-Schichten auf platiniierten Siliziumwafern zeigt Tabelle 4.4. Eine Übersicht der Eigenschaften aus Literaturquellen zum Vergleich zeigt Tabelle 4.5.

**Tabelle 4.4: Di- und piezoelektrische Eigenschaften der PZT-Schichten auf Pt/Ti/Si/SiO<sub>2</sub>.**

	Precursorlösung 1	Precursorlösung 2		Precursorlösung 3 <sup>1</sup>
Orientierung	unorientiert	(111)	(100) <sup>2</sup>	Unorientiert
$\epsilon$	880	1250	970	820
$\tan \delta$	0,01	0,028 <sup>3</sup>	0,032 <sup>3</sup> 0,027 <sup>4</sup>	0,008
$d_{33,f} [pm/V]$	150	55	100	130
$e_{31,f} [C/m^2]$	-3,55	-	-15,5	-
$P_r [\mu C/cm^2]$	14	12,5	8,5	12
$E_K [kV/cm]$	41,5	44	37	35,8

<sup>1</sup> 5,3 µm dicke Schichten, <sup>2</sup> auf LNO/Pt/Ti/Si/SiO<sub>2</sub>, <sup>3</sup> 1,2 µm dicke Schichten, <sup>4</sup> 2,4 µm dicke Schichten

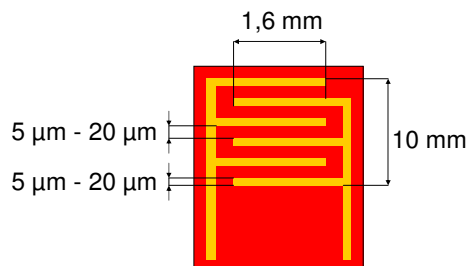
**Tabelle 4.5: Di- und piezoelektrische Eigenschaften der PZT-Schichten auf Pt/Ti/Si/SiO<sub>2</sub>.**

	PZT Volumenprobe	PZT –Schicht unorientiert	PZT –Schicht (100)-orientiert
$\epsilon$	-	-	800-1620 <sup>1</sup>
$d_{33,f}[pm/V]$	-	40-60 <sup>2</sup>	85 <sup>5</sup> -155 <sup>6</sup>
$e_{31,f}[C/m^2]$	-	-7 <sup>1</sup>	-17,7 <sup>4</sup>
$d_{33}[pC/N]$	243 <sup>3</sup>	-	-

<sup>1</sup> [Trol04], <sup>3</sup> [Jaff71], <sup>2</sup> [Dorey02], <sup>4</sup> [Cala07], <sup>5</sup> [Sama10], <sup>6</sup> [Lede03]

### **Schichten auf isolierenden Substraten**

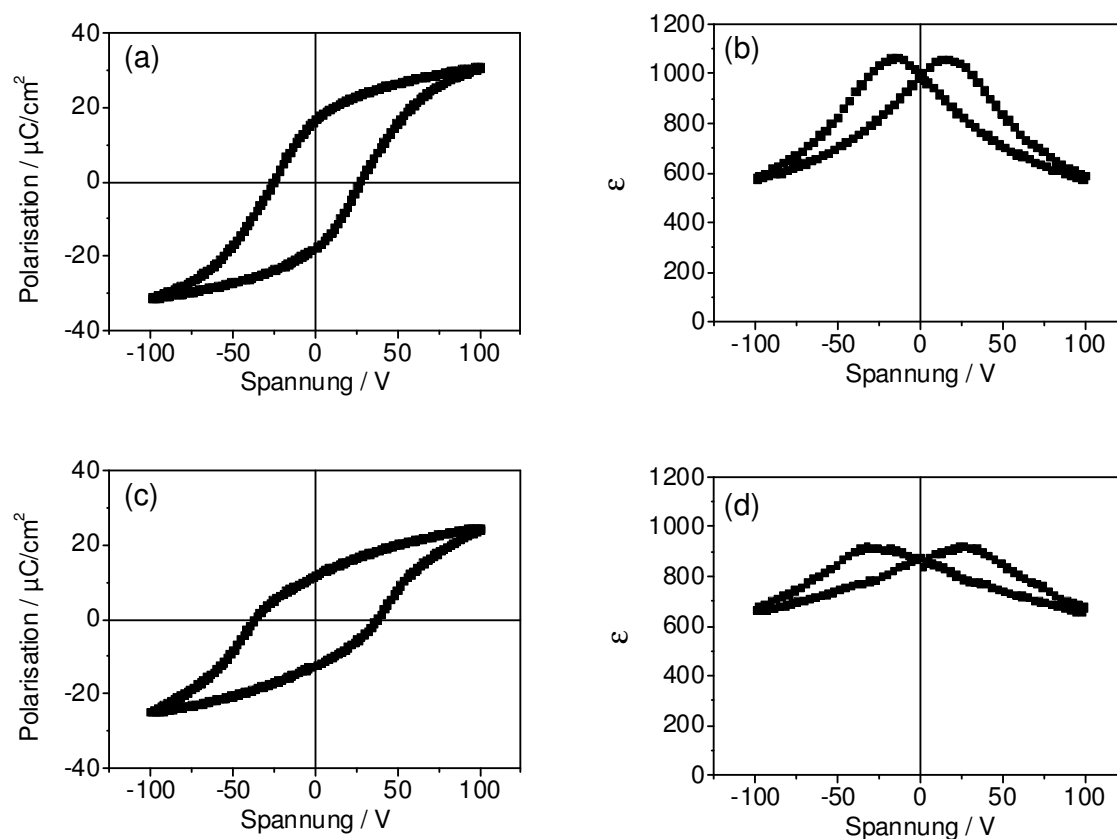
Für die Anwendung einer alternativen Elektrodenkonfiguration in Form von interdigitalen Elektroden (ID-Elektroden) wurden die PZT-Schichten auf isolierenden Substraten abgeschieden. Die ID-Elektroden wurden auf die Schichten durch Methoden der Mikrosystemtechnik aufgebracht. Die untersuchten Elektrodenabstände betrugen 5 µm, 10 µm, 15 µm und 20 µm (siehe Abb. 4.43). Die dielektrischen Eigenschaften von Schichten hergestellt aus der Precursorlösung 1 sowie 2 mit 10 µm ID-Elektrodenabstand wird in Abb. 4.44 gezeigt. Schichten der Precursorlösung 3 zeigen ein ähnliches Verhalten wie Schichten der Lösung 1.



**Abb. 4.43: Schematische Darstellung der Geometrie der untersuchten ID-Elektroden.**

Im Vergleich zu den Schichten im Plattenkondensatordesign sind die dielektrischen Eigenschaften im Falle der ID-Elektroden ähnlich (vergleiche Tabelle 4.4 und 4.6). Insbesondere Schichten der Lösung 2 zeigen beispielsweise kaum Unterschiede in der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  oder im Verhalten der ferroelektrischen Hysterese. Dieses Verhalten wurde auch von weiteren Gruppen an PZT-Schichten mit ID-Elektroden für „Energy-Harvesting“-Anwendungen beobachtet [Choi06], [Zhan03]. Unterschiede in der

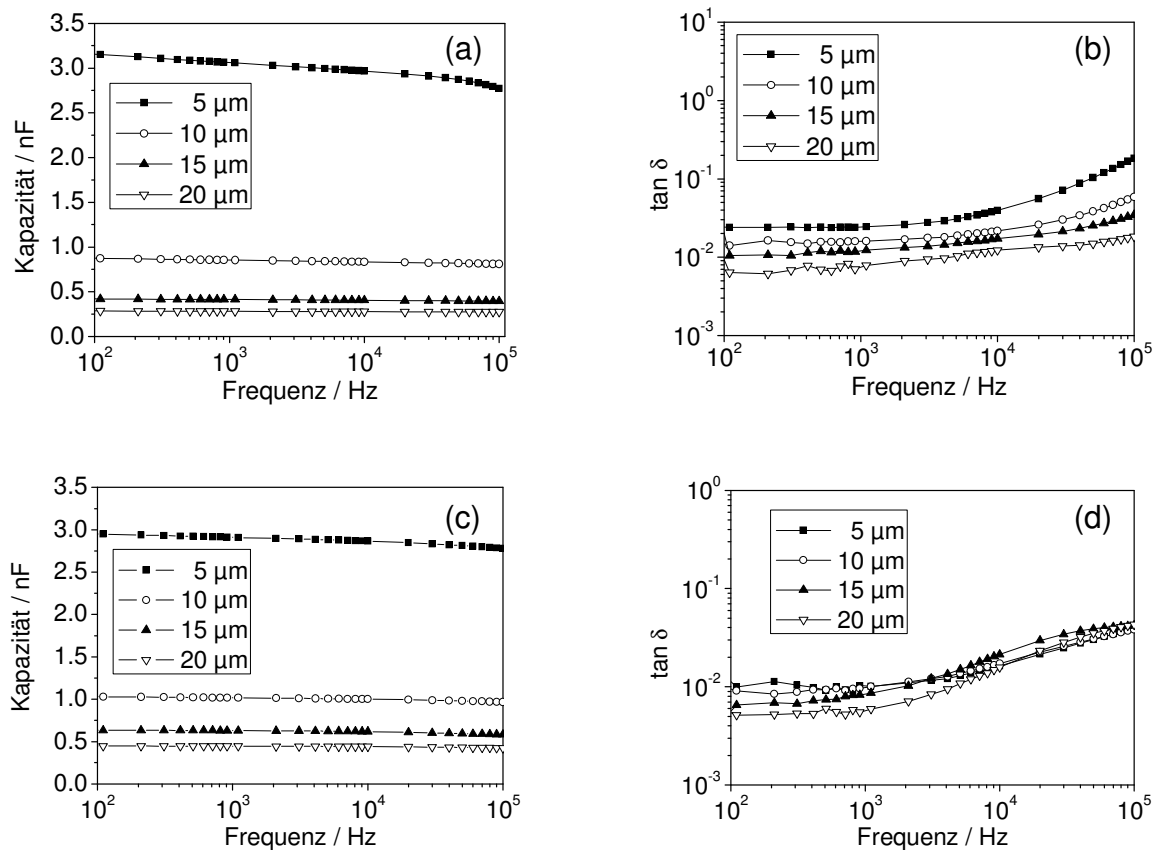
Größe des Koerzitivfeldes  $E_K$  und der Remanenz  $P_r$  der ferroelektrischen Hysterese sind mit dem größeren Elektrodenabstand und der damit virtuell höheren Schichtdicke zu erklären. So zeigte Haccart et al. anhand von gesputterten PZT-Schichten, dass mit Zunahme der Schichtdicke das Koerzitivfeld kleiner wird, die remanente Polarisation mit steigender Schichtdicke hingegen zunimmt [Hacc02]. Im Unterschied hierzu stehen die Schichten der Lösungen 1 und 3. Obwohl die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  bei beiden Schichten ähnlich zu denen auf Pt ist, weisen die ferroelektrischen Hysteresen Unterschiede auf. Die Hysteresen und C-V-Kurven zeigen Merkmale eines ungesättigten Ferroelektrikums. Dies liegt im elektrischen Feld begründet, das während der Messung an den Proben angelegt worden ist. Im Falle der Schichten auf Pt betrug das maximale Feld  $250 \text{ kV/cm}$ , im Falle der ID-Elektroden nur  $100 \text{ kV/cm}$ .



**Abb. 4.44:** Dielektrische Eigenschaften von PZT-Schichten auf isolierenden Substraten, (a) ferroelektrische Hysterese und (b) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit der Spannung von  $1,6 \mu\text{m}$  dicken Schichten der Precursurlösung 2. (c) ferroelektrische Hysterese und (d) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit der Spannung von  $2 \mu\text{m}$  dicken Schichten der Precursurlösung 1.

Abb. 4.45 zeigt die Abhängigkeit der Kapazität  $C$  und des Verlustwinkels  $\tan\delta$  der Schichten der Lösung 1 und 2 in Abhängigkeit der Frequenz der ID-Elektroden mit unterschiedlichen Elektrodenabständen. Die veränderte Kapazität bei unterschiedlichen

Elektrodenabständen hat ihren Grund in der Geometrie der ID-Elektroden. Mit größer werdendem Abstand nimmt die Anzahl der Elektrodenfinger ab, so auch die Fläche des Kondensators und somit auch die Kapazität (vergleiche Abschnitt 2.8, Gl. 2.44). Die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  ist hingegen unabhängig von dem Abstand. Im Falle der Schichten der Precursorlösung 1 liegt sie bei ca. 870, bei der Lösung 2 bei 1020 und bei Lösung 3 bei ca. 720. Interessanter ist hingegen der beobachtete Einfluss des Elektrodenabstandes auf den Verlustwinkel  $\tan \delta$  (siehe Abb. 4.45 (c) und (d) sowie Tabelle 4.4). Dieser nimmt mit steigendem Abstand ab. Auch hier liegt dies an der effektiven Zunahme der Schichtdicke durch die ID-Elektroden. Der Trend deutete sich bereits bei den Schichten mit dem Plattenkondensatordesign an. Auch dort kann eine Abnahme des Verlustwinkels  $\tan \delta$  mit Zunahme der Schichtdicke beobachtet werden. Bestätigt werden die Beobachtungen von Lian et al., die ebenfalls eine solche Schichtdickenabhängigkeit des Verlustwinkels  $\tan \delta$  in ihren Untersuchungen fanden [Lian00].



**Abb. 4.45:** Dielektrische Eigenschaften von PZT-Schichten auf isolierenden Substraten, (a) Kapazität  $C$  in Abhängigkeit der Frequenz und (b) Verlustwinkel  $\tan \delta$  in Abhängigkeit der Frequenz von 1,6 μm dicken Schichten der Precursorlösung 2. (c) Kapazität in Abhängigkeit der Frequenz und (d) Verlustwinkel  $\tan \delta$  in Abhängigkeit der Frequenz von 2 μm dicken Schichten der Precursorlösung 1.

Die Ergebnisse der dielektrischen Eigenschaften der Schichten mit ID-Elektroden sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

**Tabelle 4.6: Dielektrische Eigenschaften der PZT-Schichten mit ID-Elektroden. Precursor bezeichnet die jeweilige Precursurlösung.**

	$\epsilon$	$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$E_K$ [ $\text{kV}/\text{cm}$ ]	$\tan \delta$ $5 \mu\text{m}^1$	$\tan \delta$ $10 \mu\text{m}^1$	$\tan \delta$ $15 \mu\text{m}^1$	$\tan \delta$ $20 \mu\text{m}^1$
Precursor 1	$870^2$	6,8	$28,5^3$	0,01	0,01	0,008	0,005
Precursor 2	$1020^2$	17,9	$25,5^3$	0,024	0,016	0,012	0,008
Precursor 3 <sup>4</sup>	$720^2$	6,5	$25^3$	-	-	-	0,016

<sup>1</sup> bezeichnet Abstand der ID-Elektroden, Werte bei 1000 Hz, <sup>2</sup> Mittelwerte der verschiedenen ID-Elektrodenabstände, bei 5000 Hz, <sup>3</sup> Werte der ID-Elektroden mit  $20 \mu\text{m}$  Elektrodenabstand, <sup>4</sup>  $5,3 \mu\text{m}$  dicke Schichten.

## 4.5 Magnetoelektrische PZT-FeCoSiB-Komposite

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung von magnetoelektrischen Kompositen mit PZT als piezoelektrischer und FeCoSiB als magnetostriktiver Schicht. In einem ersten Unterkapitel sollen Komposite im herkömmlichen Plattenkondensatordesign behandelt werden. Ein weiteres Kapitel behandelt die Herstellung und Charakterisierung von Kompositen mit interdigitalen Elektroden (ID-Elektroden) zur Messung der über das piezoelektrische Material generierten magnetoelektrischen Spannung als alternative Elektrodenkonfiguration.

Die Messung der magnetoelektrischen Eigenschaften erfolgte am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik am Institut für Elektrotechnik und Informationstechnik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durch Herrn Robert Jahns und durch Herrn Dr. Iulian Teliban im Rahmen der Kooperation innerhalb des Sonderforschungsbereich SFB 855.

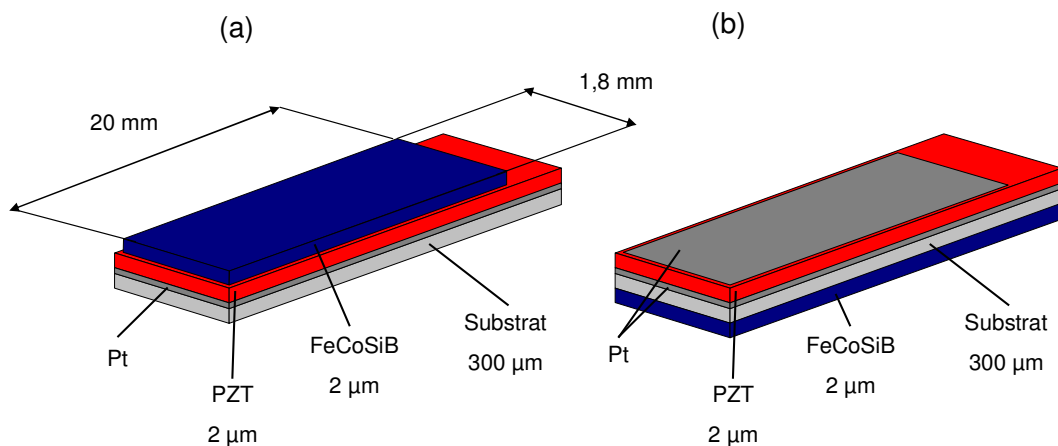


### 4.5.1 ME PZT-FeCoSiB-Komposite im Plattenkondensatordesign

#### *Einfluss der Schichtabfolge*

Eine zentrale Fragestellung für die Anwendung der ID-Elektroden ist, wie bereits in Kapitel 4.1 erörtert, die Anbringung der magnetostriktiven Schicht. Durch numerische Simulation wurde gezeigt (siehe Abb. 4.1, Kapitel 4.1), dass es ab einer bestimmten Substratdicke keinen Unterschied in der generierten Spannung zwischen ME-Kompositen mit der magnetostriktiven Phase auf dem Piezoelektrikum oder getrennt von der piezoelektrischen Schicht auf der Rückseite des Substrates gibt.

Zwecks Überprüfung dieses Ansatzes wurden Komposite mit unterschiedlichen Schichtabfolgen im Plattenkondensatordesign hergestellt. Zum Einen wurden Komposite im herkömmlichen Aufbau mit der magnetostriktiven Schicht auf dem Piezoelektrikum und zum Anderen mit der magnetostriktiven Schicht auf der Rückseite des Substrates hergestellt. Als Piezoelektrikum diente eine ca.  $2\ \mu\text{m}$  dicke PZT-Schicht hergestellt mit der Precursorlösung 1 und eine ebenfalls  $2\ \mu\text{m}$  dicke FeCoSiB-Schicht diente als magnetostriktive Phase. Für die Abscheidung der Schicht auf der Rückseite wurde diese zuvor mechanisch geschliffen und poliert. Den schematischen Aufbau dieser Komposite zeigt Abb. 4.46.



**Abb. 4.46:** Schematische Darstellung des Aufbaus der verwendeten ME-Komposite. (a) Komposit mit gemeinsamer Grenzfläche und (b) Phasen getrennt durch Substrat, Komposit ohne gemeinsame Grenzfläche.

Die magnetoelektrischen und magnetostriktiven Eigenschaften dieser beiden Ansätze werden in Abb. 4.47 (a) und (b) gezeigt. Die Ergebnisse zeigen die bereits durch die Simulation

gezeigte Vermutung (vergleiche Abschnitt 4.1), dass keine Verschlechterung der ME-Eigenschaften zu beobachten ist, wenn die magnetostriktive und die piezoelektrische Schicht keine gemeinsame Grenzfläche besitzen. Das Gegenteil ist der Fall. Mit Erhöhung des magnetostriktiven Kopplungskoeffizienten  $b$  im Falle der Abscheidung auf der polierten Rückseite erhöht sich auch der magnetoelektrische Spannungskoeffizient  $\alpha$ . In beiden Fällen ist eine Erhöhung um ca. 30 % gegenüber dem Ansatz mit dem klassischen Design zu verzeichnen.

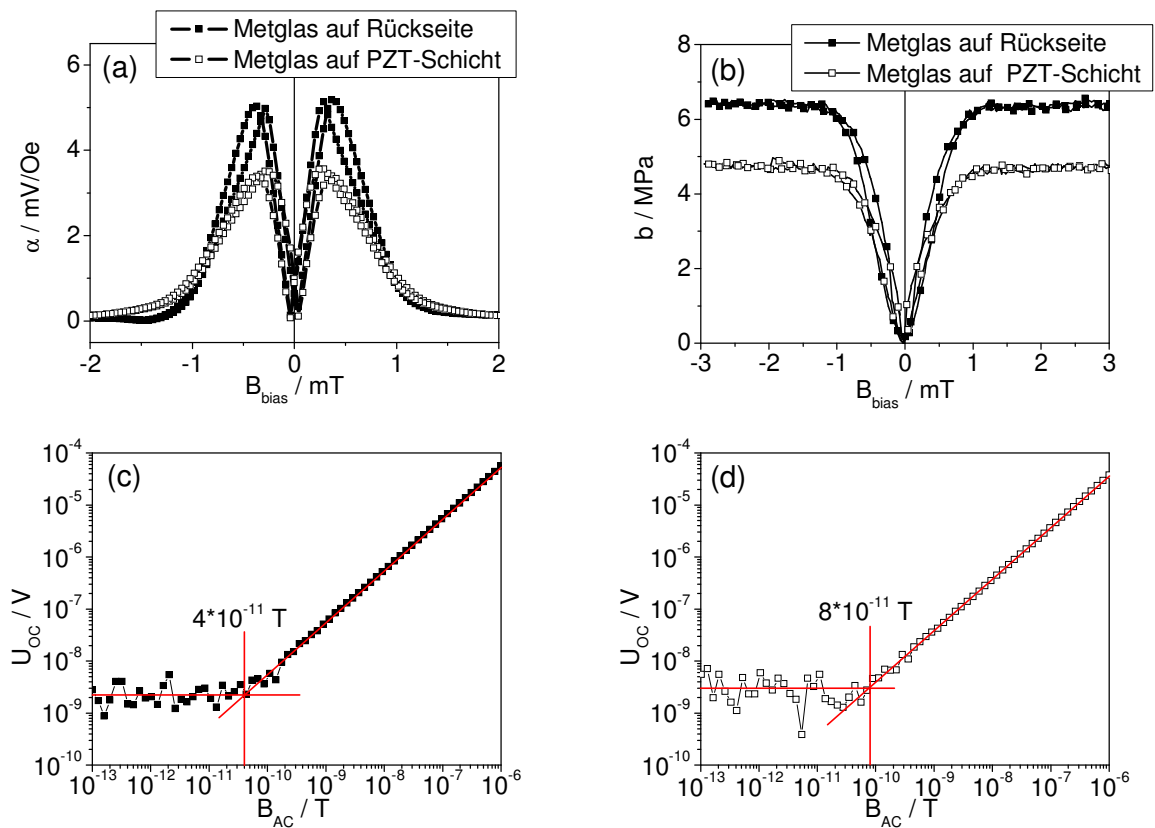


Abb. 4.47: Vergleich der ME-, magnetostriktiven und Detektionseigenschaften von Kompositen mit FeCoSiB auf der Rückseite (geschlossene Symbole) und mit FeCoSiB direkt auf der Oberfläche von PZT (offene Symbole). (a) ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  und (b) magnetoelastischer Kopplungskoeffizient  $b$  in Abhängigkeit des magnetischen Feldes  $B_{\text{bias}}$ . (c) und (d) ME-Spannung  $U_{\text{oc}}$  in Abhängigkeit des magnetische AC-Feldes  $B_{\text{AC}}$ . Messung (a), (c) und (d) in Resonanz: 872 Hz (geschlossene Symbole) und 932,5 Hz (offene Symbole).

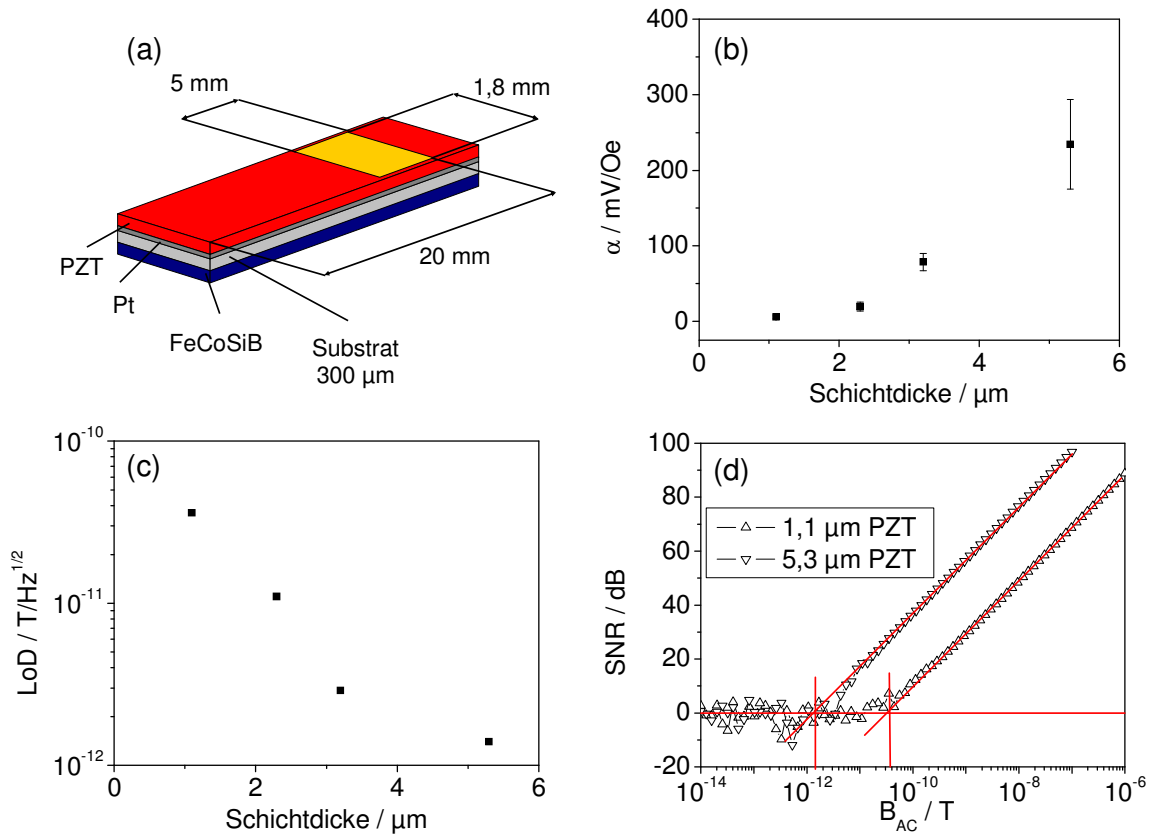
Mit der Erhöhung der magnetoelektrischen Spannungskoeffizienten  $\alpha$  sinkt gleichzeitig die Detektionsgrenze von  $80 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  auf  $40 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  (siehe Abb. 4.47 (c) und (d)). Auch dies stellt eine Verbesserung des veränderten Designs gegenüber dem herkömmlichen Aufbau dar und zeigt, dass eine gemeinsame Grenzfläche zwischen der piezoelektrischen und der

magnetostriktiven Phase nicht notwendig ist. Entscheidend ist die Kopplung von allen Schichten untereinander. Diese ist durch die ähnlichen elastischen Eigenschaften der Schichten und dem Substrat gegeben. Des Weiteren müssen bei dieser Diskussion ebenfalls die Eigenschaften der individuellen Oberflächen betrachtet werden. Bei dem herkömmlichen Aufbau wird FeCoSiB auf der deutlich rauerer PZT-Schicht abgeschieden (siehe Abb. 4.46 (a)), bei dem alternativen Ansatz auf der polierten Rückseite (siehe Abb. 4.46 (b)). Im Falle der PZT-Schicht wurde eine Rauheit von  $R_{p-v} = 74nm$  mit dem AFM ermittelt. Die Rückseite ist mit einer Rauheit von  $R_{p-v} = 23nm$  um den Faktor drei glatter. Dies resultiert in verbesserten weichmagnetischen Eigenschaften und führt so zu einem erhöhten magnetostriktiven Kopplungskoeffizienten b.

So wurden an Co-Pt-Multilagen die magnetischen Eigenschaften auf unterschiedlich rauen Substraten untersucht. Auf rauen Substraten verringert sich die uniaxiale Anisotropie, die Koerzitivität erhöht sich hingegen [Chan94]. Untersuchungen an FeNi-Schichten mit Ta-Schichten als Zwischenschicht auf dem Substrat zeigten ebenfalls einen Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Rauigkeit und der Zunahme der Koerzitivfeldstärke. Es wurde gefolgert, dass die Oberflächenrauigkeit zu einem Pinning der Domänenwände führt und so zu einer Erhöhung der Koerzitivität [Choe99].

#### ***Einfluss der Schichtdicke***

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 gezeigt wurde, skaliert die Höhe der generierten magnetoelektrischen Spannung  $U_{ME}$  und somit der magnetoelektrische Spannungskoeffizient  $\alpha$  mit der Schichtdicke der piezoelektrischen Phase. Das reale Verhalten wurde anhand von Kompositen mit verschiedenen dicken PZT-Schichten untersucht. Hierfür wurden die PZT-Schichten durch eine unterschiedliche Anzahl an Beschichtungszyklen mit der Precursorlösung 3 hergestellt. Die erreichten Schichtdicken betrugen ca. 1  $\mu m$ , 2  $\mu m$ , 3  $\mu m$  und 5  $\mu m$  einhergehend mit den Beschichtungszyklusanzahlen von 2, 4, 6 und 10. Die 4  $\mu m$  dicke FeCoSiB-Schicht wurde auf der polierten Rückseite abgeschieden. Die Elektrodengröße dieser ME-Komposite im Plattenkondensatordesign betrug 9 mm<sup>2</sup> (1,8 mm x 5 mm). Den Aufbau der Komposite zeigt Abb. 4.48 (a).



**Abb. 4.48:** (a) schematischer Aufbau der Komposite, (b) magnetoelektrischer Spannungskoeffizient  $\alpha$  in Abhängigkeit der Schichtdicke, (c) Detektionslimit  $LoD$  in Abhängigkeit der Schichtdicke und (d) SNR in Abhängigkeit des magnetischen AC-Feldes  $B_{AC}$  einer 1,1 μm und 5,3 μm dicken Schicht. Messungen (b) – (d) in Resonanz: 1,1 μm dick: 879 Hz, 2 μm dick: 893 Hz, 3 μm dick: 967 Hz und 5,3 μm dick: 892 Hz.

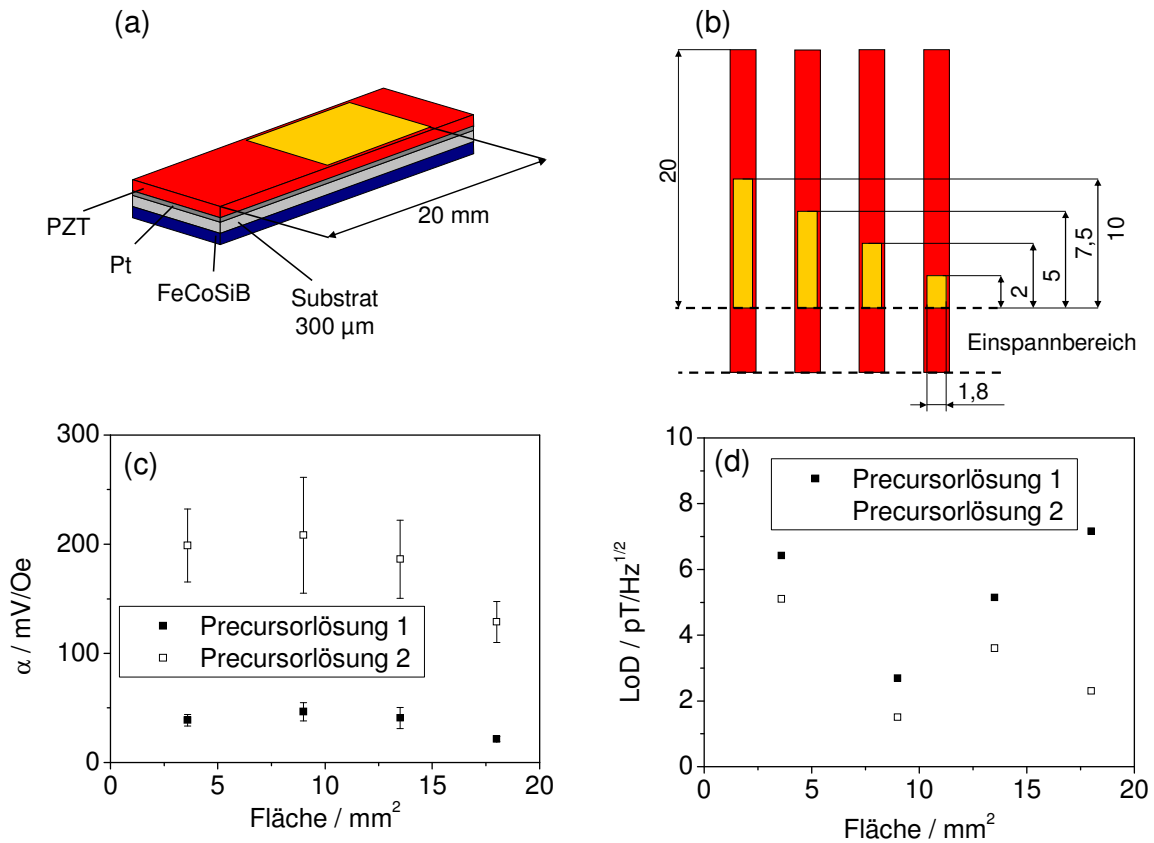
Wie Abb. 4.48 (b) zu entnehmen ist, steigt mit der Schichtdicke der magnetoelektrische Spannungskoeffizient  $\alpha$ . Laut Theorie (vergleiche Kapitel 2.8, Gleichung Gl. 2.53) sollte allerdings dieser Anstieg linear verlaufen. Als Ursache für das beobachtete nichtlineare Verhalten kann die Mikrostruktur angeführt werden. Die dickeren Schichten entstanden durch mehrfaches Beschichten und weisen eine deutlich geringere Porosität auf. Zwar zeigen porösere Schichten einen höheren effektiven piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  als Folge der geringeren Verklebung mit dem Substrat, allerdings sinkt mit der Porosität der piezoelektrische Koeffizient  $e_{31,f}$  [Mura09b] und dieser Koeffizient ist entscheidend [Trol04].

Mit dem Ansteigen des magnetoelektrischen Spannungskoeffizienten  $\alpha$  sinkt ebenfalls das erreichbare Detektionslimit  $LoD$ . Mit zunehmender Schichtdicke und gleichzeitig

abnehmender Porosität sinkt das LoD auf ca.  $1,5 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  gegenüber einem LoD von  $36 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  bei den dünneren und auch poröseren Schichten (Abb. 4.48 (c) und (d)).

### Einfluss der Kondensatorfläche

Magnetoelektrische Komposite mit ca.  $2 \text{ }\mu\text{m}$  dicken PZT-Schichten aus den Precursorlösungen 1 und 2 sowie  $4 \text{ }\mu\text{m}$  dicken FeCoSiB-Schichten auf der Rückseite der Substrate wurden genutzt, um den Einfluss der Kondensatorfläche des Piezoelektrikums zu untersuchen. Hierfür wurden unterschiedlich große Oberelektroden von  $18 \text{ mm}^2$  bis  $3,6 \text{ mm}^2$  auf den ME-Biegern hergestellt (Abb. 4.49 (a) und (b)).

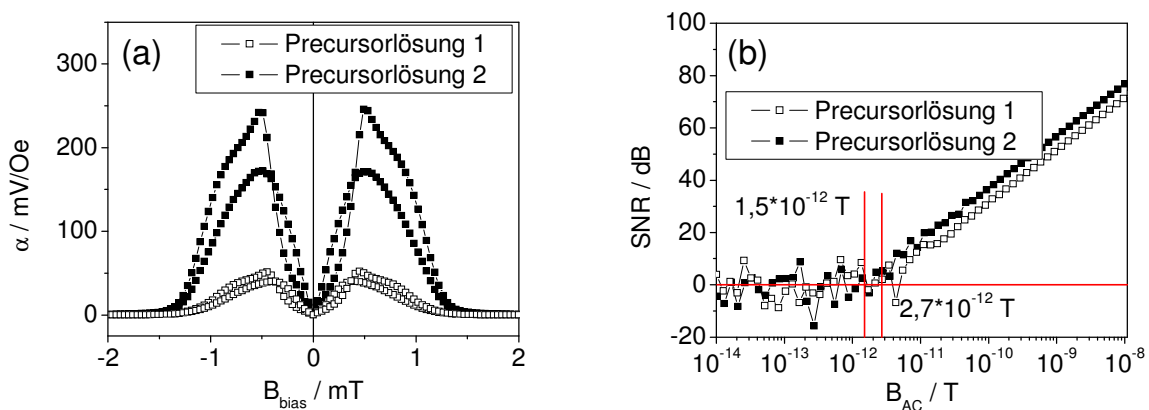


**Abb. 4.49:** Schematischer Aufbau, ME-Eigenschaften und Detektionseigenschaften von Biegern im Plattenkondensatordesign mit unterschiedlich großen Kondensatorflächen. (a) und (b) verdeutlichen die Geometrie der untersuchten Bieger. (c) und (d) zeigen die Abhängigkeit des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  bzw. des Detektionslimit  $\text{LoD}$ , Messungen bei Resonanz.

Wie bereits aus Kapitel 4.4.1 bekannt ist, weisen Schichten der Lösung 1 eine polykristalline unorientierte Struktur auf, wohingegen Schichten der Lösung 2 auf entsprechenden Substraten (LNO/Pt/SiO<sub>2</sub>/Si) eine bevorzugte (100)-Orientierung einnehmen. Diese Vorzugsorientierung

sollte optimal hinsichtlich der piezoelektrischen Eigenschaften sein [Ouya06b]. Abb. 4.49 (c) und (d) zeigen zusammengefasst die Eigenschaften der Komposite in Abhängigkeit von der Kondensatorfläche.

Anhand der Ergebnisse wird für beide Schichtarten eine ähnlich verlaufende Abhängigkeit von der Fläche deutlich. Bei beiden verwendeten PZT-Schichten ergibt sich ein Maximum bei einer Fläche von  $9 \text{ mm}^2$ . Dies entspricht einer Belegung des 20 mm langen Biegers von 25 %. Wird die belegte Fläche größer oder kleiner, nimmt der ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  wieder ab. Die Betrachtung der mechanischen Spannungsverhältnisse muss bei diesen Betrachtungen mit herangezogen werden. Am Punkt der Einspannung des Biegers sind die durch die magnetostriktive Schicht induzierten mechanischen Spannungen am größten und werden in Richtung der größten Auslenkung stetig abnehmen. Die am Piezoelektrikum induzierten elektrischen Spannungen werden hingegen über der Fläche der Elektrode gemittelt, so dass bei einer kleineren, richtig positionierten Fläche die gemittelte Spannung höher ist.



**Abb. 4.50: ME- und Detektionseigenschaften von Kompositen im Plattenkondensatordesign. (a) Abhängigkeit des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  vom Magnetfeld  $B_{\text{bias}}$  und (b) Detektionslimit LoD in Abhängigkeit von  $B_{\text{AC}}$ . Die offenen Symbole zeigen Schichten der Precursorlösung 1 und die geschlossenen Schichten der Precursorlösung 2. Beide Komposite besitzen eine Elektrodenfläche von  $9 \text{ mm}^2$  ( $1,8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ). Messungen in Resonanz: 893 Hz (offene Symbole), 846 Hz (geschlossene Symbole).**

Interessanter sind hingegen die ermittelten ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  der beiden Schichtsysteme im Vergleich, wie sie in Abb. 4.50 (a) gezeigt werden. Schichten der Precursorlösung 1 zeigen im Maximum ein  $\alpha$  von ca.  $50 \text{ mV/Oe}$ , Schichten der Precursorlösung 2 zeigen im Maximum hingegen ein  $\alpha$  von ca.  $200 \text{ mV/Oe}$ . Dies ist eine Steigerung um den Faktor vier. Einhergehend mit dem erhöhten ME-Spannungskoeffizienten,

bei gleicher Fläche des Kondensators, wird ebenfalls ein geringeres Detektionslimit LoD beobachtet (Abb. 4.50 (b)). Schichten der Precursorlösung 1 zeigen ein LoD von  $2,7 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ , wohingegen Schichten der Precursorlösung 2 ein LoD von  $1,5 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  aufweisen. Das bedeutet, dass durch eine orientierte, porenfreie piezoelektrische Schicht, bei ansonsten gleichen Vorbedingungen, die Eigenschaften des Komposites (ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$ , Detektionslimit LoD), deutlich gesteigert werden können. Trotz des deutlich höheren piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$  der porösen Schicht aus Lösung 1 fallen die magnetoelektrischen Eigenschaften deutlich geringer aus. Der Grund ist der durch die Porosität geringere piezoelektrische Ladungskoeffizient  $e_{31,f}$ . Laut Gleichung Gl. 2.44 (siehe Kapitel 2.2.4) sind die am Piezoelektrikum generierten Ladungen und so der ME-Koeffizient  $\alpha_{ME}$  proportional dem Quotienten  $e_{31,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$ . Ebenso ist das Signal-Rauschverhältnis durch den Quotienten  $e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$  (Gl. 2.54) direkt abhängig vom piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{31,f}$ . Dieser wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt und kann so zur Ermittlung der folgenden Gütefaktoren genutzt werden (siehe Kapitel 4.4.2).

**Tabelle 4.7: Piezo-, dielektrische und magnetoelektrische Eigenschaften und daraus bestimmte Gütefaktoren von Kompositen im Plattenkondensatordesign, Fläche  $9 \text{ mm}^2$ .**

	Precursorlösung 1	Precursorlösung 2
$d_{33,f} [\text{pm}/\text{V}]$	150	100
$e_{31,f} [\text{C}/\text{m}^2]$	-3,55	-15,5
$\epsilon_{33}$	880	970
$\tan \delta$	0,01	0,027
$e_{31,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$ [GV/m]	-0,46	-1,8
$e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$ [ $10^5 \sqrt{\text{Pa}}$ ]	-4,0	-10,2
$\alpha_{ME} [\text{V}/\text{cm} \cdot \text{Oe}]$	233	867
LoD [ $\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ ]	2,7	1,5

Tabelle 4.7 zeigt die aus den gemessenen Koeffizienten der beiden Schichtsysteme (Schichten der Precursorlösung 1 und 2) berechneten Gütefaktoren  $e_{31,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$  und  $e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$ .

Anhand des für den ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  relevanten Gütefaktors  $e_{31,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$  ist erkennbar, dass Schichten der Precursorlösung 2 einen um den Faktor 3,9 höheren ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  zeigen müssten:

$$F = \frac{(e_{31,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33})_{\text{Precursorlösung 2}}}{(e_{31,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33})_{\text{Precursorlösung 1}}} = \frac{-1,8}{-0,46} = 3,9$$

Für die real bestimmten ME- Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  kann ein Faktor von 3,7 bestimmt werden:

$$F = \frac{(\alpha_{ME})_{\text{Precursorlösung 2}}}{(\alpha_{ME})_{\text{Precursorlösung 1}}} = \frac{867}{233} = 3,7$$

Ähnliches gilt für den für das Signal-Rauschverhältnis relevanten Gütefaktor  $e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$ :

$$F = \frac{(e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta})_{\text{Precursorlösung 2}}}{(e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta})_{\text{Precursorlösung 1}}} = \frac{-10,2}{-4} = 2,5$$

Da das Signal-Rauschverhältnis SNR sich umgekehrt proportional zu dem Detektionslimit LoD verhält, das heißt mit steigendem SNR werden geringere Limits erreicht, gilt für die an den ME-Kompositen bestimmten Detektionslimits LoD:

$$\frac{1}{F} = \frac{(LoD)_{\text{Precursorlösung 1}}}{(LoD)_{\text{Precursorlösung 2}}} = \frac{2,7}{1,5} = 1,8$$

Die gezeigten Beispiele zeigen zwei Dinge deutlich. PZT-Schichten, die aus der Precursorlösung 2 hergestellt worden sind, sind denen der Lösung 1 hinsichtlich ihrer ME-Eigenschaften überlegen. Dies konnte mittels der gemessenen ME-Eigenschaften und auch mit den berechneten Gütefaktoren, die eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen, gezeigt werden. Zweitens sieht man deutlich, dass der piezoelektrische Koeffizient  $e_{31,f}$  hervorragend geeignet ist, über die berechneten Gütefaktoren die Effizienz einer piezoelektrischen Schicht zu bestimmen.



### 4.5.2 ME PZT-FeCoSiB-Komposite mit Interdigitalelektroden

Das vorliegende Kapitel bespricht magnetoelektrische Komposite mit Interdigitalelektroden (ID-Elektroden) als alternativer Elektrodenkonfiguration zu den bisher diskutierten ME-Kompositen mit Elektroden im Plattenkondensatordesign. ID-Elektroden sollten aufgrund des höheren Elektrodenabstandes und der somit höheren effektiven Schichtdicke zu höheren ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  führen. Im gleichen Maße sollten die Sensitivität erhöht und das erreichbare Detektionslimit verringert werden, vorausgesetzt das Rauschniveau ist konstant. Hierfür wurden PZT-Schichten auf isolierenden Substraten abgeschieden. Die ID-Elektroden aus Au oder Pt wurden auf die PZT-Schichten durch Sputtern aufgebracht und mittels Methoden der Mikrosystemtechnik strukturiert. Die untersuchten Elektrodenabstände betrugen 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$ . Für die ca. 2  $\mu\text{m}$  PZT-Schichten dienten die Precursorlösungen 1 und 2 als Ausgangsmaterial.

Abb. 4.51 (a) zeigt zusammengefasst die ermittelten ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  der ME-Komposite mit ID-Elektroden. Bei beiden Schichtsystemen, PZT-Schichten aus Precursorlösung 1 als auch aus Precursorlösung 2, zeigen deutlich erhöhte ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  im Vergleich zu den Kompositen im Plattenkondensatordesign.

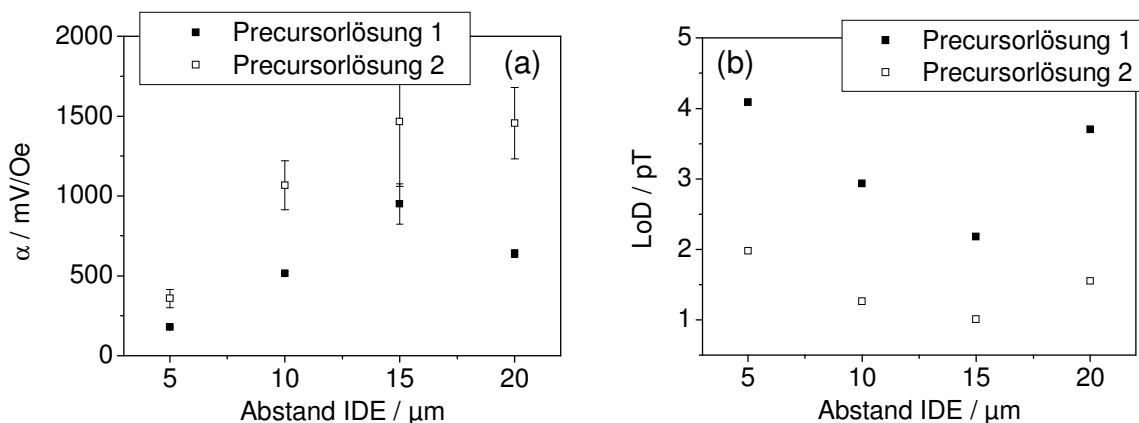
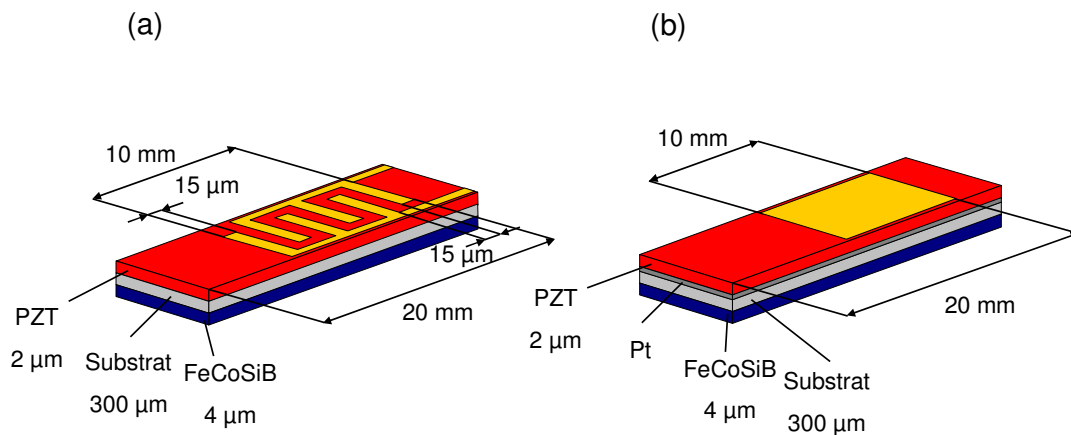


Abb. 4.51: (a) Magnetoelektrischer Spannungskoeffizient  $\alpha$  und (b) Detektionslimit LoD in Abhängigkeit des ID-Elektrodenabstandes. Die geschlossenen Symbole zeigen Schichten der Precursorlösung 1 und die offenen Schichten der Precursorlösung 2. Die Messergebnisse wurden in Resonanz bestimmt.

Bis zu einem Fingerabstand von 15  $\mu\text{m}$  wird außerdem eine stetige Zunahme des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  mit zunehmenden Fingerabstand beobachtet. Wird der Abstand

größer, hier 20  $\mu\text{m}$ , nimmt der ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  wiederum ab. Der Grund für diesen Abfall könnte in der Schichtdicke zu suchen sein. Die Anforderung, dass der Abstand der Finger der ID-Elektrode ein Zehnfaches der Schichtdicke sein sollte [Choi06], scheint nach hiesigen Untersuchungen eine Mindestanforderung zu sein. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Betrachtung des Detektionslimits beobachtet. Bis zu einem Fingerabstand von 15  $\mu\text{m}$  erhält man eine kontinuierliche Abnahme des Detektionslimits parallel zur Zunahme des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  (siehe Abb. 4.51 (b)).

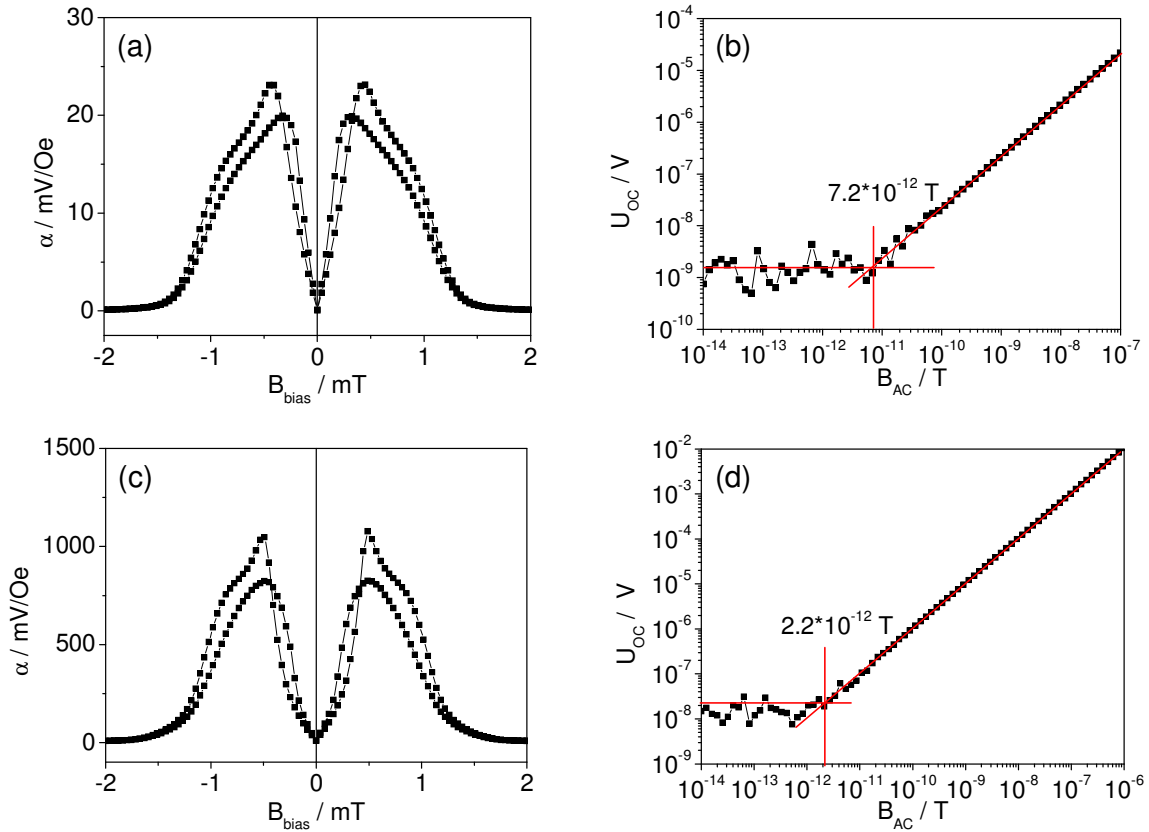


**Abb. 4.52: Schematischer Aufbau der untersuchten Designs, (a) Komposit mit ID-Elektrode und (b) Komposit im Plattenkondensatordesign.**

Der eigentliche Vorteil der ID-Elektroden wird insbesondere im direkten Vergleich mit den ME-Kompositen im Plattenkondensatordesign deutlich. Hierbei werden Komposite mit einem Fingerabstand von 15  $\mu\text{m}$  mit Kompositen mit Plattenkondensatoren mit einer 50 % bedeckenden Fläche, das heißt 1,8 mm x 10 mm, verglichen. Dies bedeutet, die angeführten Bieger weisen dieselben Dimensionen und eine vergleichbare Elektrodenfläche hinsichtlich der Bedeckung des Biegers auf. Schematisch zeigt Abb. 4.52 den untersuchten Aufbau der Komposite.

Komposite, die mit der Precursorlösung 1 hergestellt worden sind, zeigt im Vergleich Abb. 4.53. Im Arbeitspunkt mit einem Biasfeld von ca. 0,5 mT erreichen beide Komposite ein Maximum des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$ . Der Plattenkondensatortyp zeigt hierbei ein Maximum von 22  $\text{mV}/\text{Oe}$ , der Komposit mit der 15  $\mu\text{m}$  ID-Elektrode ein Maximum von 950  $\text{mV}/\text{Oe}$ . Dies bedeutet eine Steigerung um mehr als einen Faktor 40. Selbst im Vergleich mit dem Plattenkondensator mit dem höchsten beobachteten ME-Spannungskoeffizienten

( $\alpha = 45 \text{ mV/Oe}$ ) beobachtet man immer noch eine Steigerung um den Faktor 20. Folgt man den Überlegungen von Jeon et al., ist dieser Steigerungsfaktor durchaus möglich [Jeon03].



**Abb. 4.53:** ME- und Detektionseigenschaften von Kompositen der Precursorlösung 1, (a) und (b) Plattenkondensatordesign mit einer Fläche von  $1,8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ , (c) und (d) ID-Elektrode mit  $15 \mu\text{m}$  Fingerabstand. (a) und (c) ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  in Abhängigkeit des Biasfeldes  $B_{\text{bias}}$  bei Resonanz. (b) und (d) ME-Spannung  $U_{\text{oc}}$  in Abhängigkeit des magnetischen AC-Feldes  $B_{\text{AC}}$ . Alle Messungen in Resonanz: (a) und (b) 918 Hz, (c) und (d) 851 Hz.

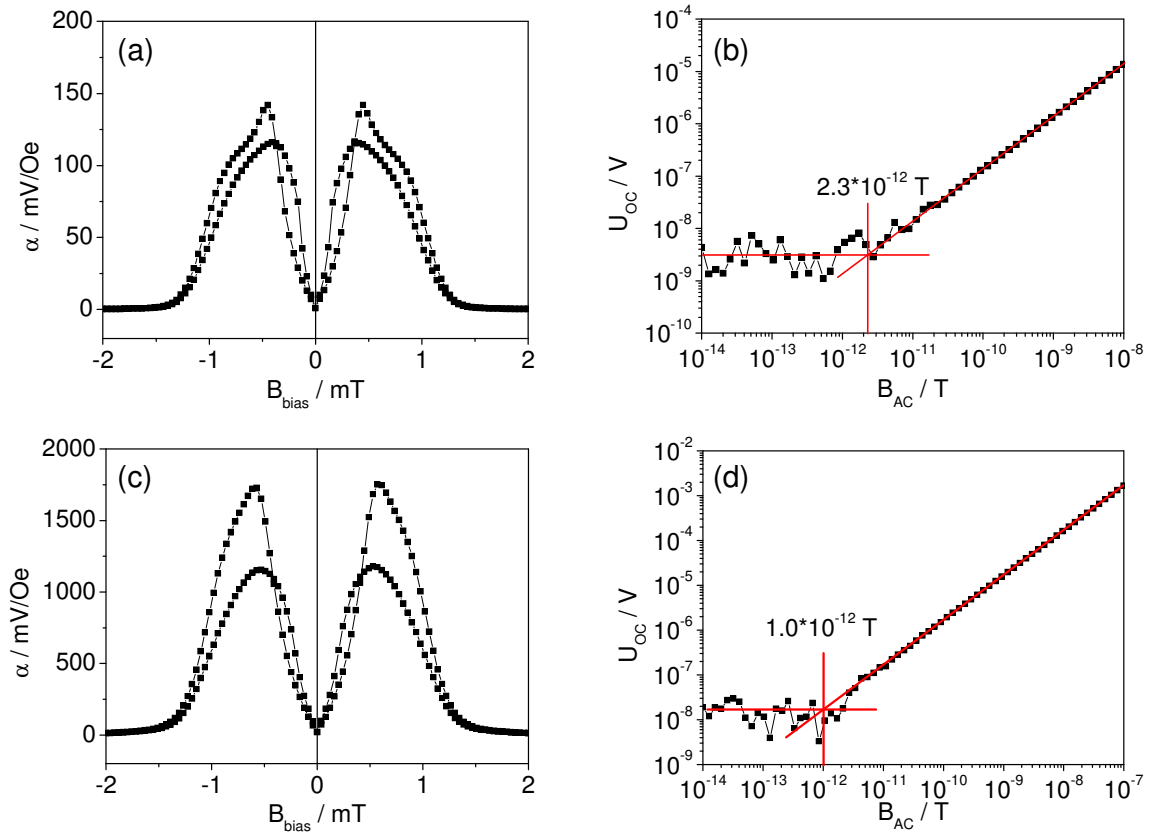
Durch den Einsatz der ID-Elektrode erhöht sich die effektive Schichtdicke von  $2 \mu\text{m}$  auf  $15 \mu\text{m}$ . Mit dem Wechsel vom transversalen  $d_{31}$ - zum longitudinalen  $d_{33}$ -Mode ist eine weitere Steigerung um Faktor 2 bis 2,5 möglich [Jeon03]. Deutlich wird die Verbesserung der ME-Eigenschaften auch durch Vergleich der aus den ermittelten Werten berechneten ME-Koeffizienten  $\alpha_{\text{ME}}$ . Diese sind in Tabelle 4.8 in einer Übersicht vergleichend dargestellt. Hier wird ersichtlich, dass der ME-Koeffizient  $\alpha_{\text{ME}}$  sich bei den hier vergleichend betrachteten Kompositen von  $108 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  im Falle des Plattenkondensators mit der Fläche von  $18 \text{ mm}^2$  auf  $633 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  im Falle der ID-Elektrode mit  $15 \mu\text{m}$  Fingerabstand um einen Faktor von ca. sechs erhöht.

**Tabelle 4.8: ME-Eigenschaften von ME-Kompositen der Precursorlösung 1 (Plattenkondensatordesign und ID-Elektroden)**

	$\alpha$ [mV/Oe]	$\alpha_{ME}$ [V/cm · Oe]	LoD [ $T/\sqrt{Hz}$ ]
Plattenkondensator 1,8 x 2	38,6	193	$6,4 \cdot 10^{-12}$
Plattenkondensator 1,8 x 5	46,5	233	$2,7 \cdot 10^{-12}$
Plattenkondensator 1,8 x 7,5	40,8	204	$5,1 \cdot 10^{-12}$
Plattenkondensator 1,8 x 10	21,5	108	$7,2 \cdot 10^{-12}$
ID-Elektrode 5	178	356	$4,1 \cdot 10^{-12}$
ID-Elektrode 10	515	515	$2,9 \cdot 10^{-12}$
ID-Elektrode 15	950	633	$2,2 \cdot 10^{-12}$
ID-Elektrode 20	639	320	$3,7 \cdot 10^{-12}$

Des Weiteren wird erkennbar, dass im Falle der ID-Elektroden in allen beobachteten Fällen der ME-Koeffizient  $\alpha_{ME}$  größer als im Falle der Komposite im Plattenkondensatordesign ist. Mit der Erhöhung des ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  wird gleichzeitig das Detektionslimit LoD verringert. Im Vergleich der beiden Designs wird auch hier das geringste Limit bei Kompositen mit ID-Elektroden gefunden. Im Falle der ID-Elektrode mit einem Fingerabstand von 15  $\mu m$  beträgt das Detektionslimit LoD  $2,2 \text{ pT}/\sqrt{Hz}$ . Dies bedeutet auch hier eine Verbesserung um den Faktor 3 gegenüber dem Komposit mit einer Elektrodenfläche von 18  $mm^2$  (1,8 mm x 10 mm) im Plattenkondensatordesign.

Ein ähnliches Verhalten wird bei ME-Kompositen mit PZT-Schichten der Precursorlösung 2 beobachtet. Abb. 4.54 zeigt die ME-Eigenschaften der Komposite im Plattenkondensatordesign mit einer Elektrodenfläche von 18  $mm^2$  im Vergleich zu dem Komposit mit einer ID-Elektrode mit einem Fingerabstand von 15  $\mu m$ . Auch hier werden Komposite verglichen, die einen vergleichbaren Aufbau hinsichtlich der Elektrodenbedeckung des Biegers zeigen. Hierbei wird eine Erhöhung des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  des Komposites mit der ID-Elektrode ca. um den Faktor 10 gegenüber dem Komposit mit der Plattenkondensatorstruktur gefunden. Der ME-Koeffizient  $\alpha_{ME}$  erhöht sich gleichzeitig von 538 V/cm · Oe auf 977 V/cm · Oe um den Faktor 1,8.



**Abb. 4.54:** ME- und Detektionseigenschaften von Kompositen der Precursurlösung 2, (a) und (b) Plattenkondensatordesign mit einer Fläche von 1,8 mm x 10 mm, (c) und (d) ID-Elektrode mit 15  $\mu\text{m}$  Fingerabstand. (a) und (c) ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  in Abhängigkeit des Biasfeldes  $B_{\text{bias}}$  bei Resonanz. (b) und (d) ME-Spannung  $U_{\text{oc}}$  in Abhängigkeit des magnetischen AC-Feldes  $B_{\text{AC}}$ . Alle Messungen in Resonanz: (a) und (b) 869 Hz, (c) und (d) 885 Hz.

Die beobachtete Steigerung des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  und des ME-Koeffizient  $\alpha_{\text{ME}}$  der Komposite aus Precursurlösung 2 ist geringer als bei Kompositen aus Precursurlösung 1. Der Grund könnte in der Struktur der PZT-Schichten zu finden sein. Die Schichten der Lösung 1 kristallisieren in beiden Fällen (Plattenkondensatordesign und ID-Elektrorendesign) unorientiert auf den jeweiligen Substraten. Im Falle der PZT-Schichten der Lösung 2 wird auf den LNO/Pt/111/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si-Substraten eine stark (100)-orientierte, auf den isolierenden Substraten für die ID-Elektroden hingegen eine unorientierte Struktur gefunden. Dies hat, wie bereits im Vorfeld diskutiert wurde (siehe Kapitel 4.2.2), einen großen Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften der PZT-Schicht. Der Unterschied zwischen den orientierten Schichten für die Komposite mit Plattenkondensatorelektroden und den unorientierten für die ID-Elektroden wird ebenfalls aus den zusammengefassten Daten aus Tabelle 4.9 deutlich.

**Tabelle 4.9: ME-Eigenschaften von ME-Kompositen der Precursorlösung 2 (Plattenkondensatordesign und ID-Elektroden).**

	$\alpha$ [mV/Oe]	$\alpha_{ME}$ [V/cm · Oe]	LoD [ $T/\sqrt{Hz}$ ]
Plattenkondensator 1,8 x 2	199	830	$5,1 \cdot 10^{-12}$
Plattenkondensator 1,8 x 5	208	867	$1,5 \cdot 10^{-12}$
Plattenkondensator 1,8 x 7,5	186	775	$3,6 \cdot 10^{-12}$
Plattenkondensator 1,8 x 10	129	538	$2,3 \cdot 10^{-12}$
ID-Elektrode 5	358	716	$2,0 \cdot 10^{-12}$
ID-Elektrode 10	1067	1067	$1,3 \cdot 10^{-12}$
ID-Elektrode 15	1466	977	$1,0 \cdot 10^{-12}$
ID-Elektrode 20	1456	728	$1,6 \cdot 10^{-12}$

Obzwar sich die ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  bei den Serien deutlich aufgrund der effektiv erhöhten Schichtdicken bei den ID-Elektroden unterscheiden, zeigen die ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  gerade bei den Maxima keine großen Unterschiede. Im Falle der Komposite mit Plattenkondensatorelektroden beträgt der höchste gemessene ME-Koeffizient  $\alpha_{ME} = 867 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$ . Im Falle der ID-Elektroden beträgt der ME-Koeffizient  $\alpha_{ME} = 1067 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$ . Dieser Trend setzt sich fort bei der Betrachtung der Detektionslimits LoD. Der Unterschied zwischen Kompositen mit ID-Elektrode ( $LoD = 1 - 1,3 \text{ pT}/\sqrt{Hz}$ ) und mit einer Plattenkondensatorelektrode ( $LoD = 1,5 \text{ pT}/\sqrt{Hz}$ ) ist ebenfalls nicht groß.

Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen Rauschniveaus von Kompositen mit einem Plattenkondensatordesign bzw. mit ID-Elektroden. So liegt bei den beiden hier betrachteten Komposittypen (PZT-Schichten der Precursorlösung 1 und 2) das Rauschniveau der ID-Elektroden ca. eine Größenordnung über dem der Plattenkondensatorelektroden (vergleiche Abb. 4.53 (b) und (d) für Precursorlösung 1 bzw. Abb. 4.54 (b) und (d) für Precursorlösung 2). Dieses erhöhte Rauschniveau führt dazu, dass trotz der deutlich erhöhten generierten Spannung das Detektionslimit in einem ähnlichen Bereich zu finden ist. Gl. 2.53 bzw. Gl. 2.54 (siehe Kapitel 2.2.4) folgend ist das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) nicht nur proportional dem Gütefaktor  $d_{ij}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$  bzw.  $e_{ij}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$  und der Schichtdicke bzw. dem Fingerabstand, sondern auch der Wurzel der Kapazität der

piezoelektrischen Schicht  $\sqrt{C}$ . Im Falle der Komposite mit ID-Elektroden ist die Kapazität geometriebedingt ca. 200-fach kleiner als bei den Kompositen im Plattenkondensatordesign ( $C_{IDE15\mu m} = 0,3nF$  gegenüber  $C_{PK1,8 \times 10} = 61nF$  für Precursor 1;  $C_{IDE15\mu m} = 0,4nF$  gegenüber  $C_{PK1,8 \times 10} = 75nF$  für Precursor 2). Dies führt zu einem ca. 14-fach geringeren SNR. Dieser Wert wird wiederum durch eine höhere effektive Schichtdicke im Falle der ID-Elektroden und durch höhere piezoelektrische Koeffizienten durch den Wechsel vom transversalen zum longitudinalen Modus nahezu kompensiert, so dass sich eine nahezu identisches SNR mit ähnlichen Detektionslimits ergibt.

**Tabelle 4.10: Komposite mit ID-Elektroden mit einem Fingerabstand von 15  $\mu m$  der Precursurlösung 1 und 2. Gütefaktoren auf Basis des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33,f}$ .**

	Precursurlösung 1	Precursurlösung 2
$d_{33,f}$ in $pm/V$	150	100
$\epsilon_{33}$	870	1020
$\tan \delta$	0,008	0,012
$d_{33,f} / \epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$	19,5	11,1
$[m^2/C]$		
$d_{33,f} / \sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$	0,02	0,01
$[m^{3/3} / \sqrt{C}]$		
$\alpha_{ME}$ in $V/cm \cdot Oe$	633	977
LoD in $pT / \sqrt{Hz}$	2,2	1,0

Weiterhin sollen die Gütefaktoren der Komposite mit ID-Elektrode mit 15  $\mu m$  Fingerabstand betrachtet werden, das heißt die Komposite, welche im Vergleich untereinander die höchsten Werte zeigten. An dieser Stelle sollen die gleichen Betrachtungen zu den Gütefaktoren, die für den ME-Koeffizient  $\alpha_{ME}$  und das SNR relevant sind, geführt werden. In Tabelle 4.10 sind die bestimmten Werte und daraus berechneten Gütefaktoren aufgeführt. Als Basis diene der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$ , die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{33}$  und der Verlustwinkel  $\tan \delta$ . Sie charakterisieren laut Gleichung Gl. 2.45 (a) bzw. Gl. 2.53 (a) die piezoelektrische Phase.

Der für den ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  relevante Gütefaktor ist  $d_{33,f} / \epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$ . Hierbei ist erkennbar, dass Schichten der Precursorlösung 2 einen um den Faktor 0,57 niedrigeren ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  zeigen müssten:

$$F = \frac{(d_{33,f} / \epsilon_0 \cdot \epsilon_{33})_{\text{Precursorlösung 2}}}{(d_{33,f} / \epsilon_0 \cdot \epsilon_{33})_{\text{Precursorlösung 1}}} = \frac{11,1}{19,5} = 0,57$$

Für die real bestimmten ME- Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  kann ein Faktor von 1,54 bestimmt werden:

$$F = \frac{(\alpha_{ME})_{\text{Precursorlösung 2}}}{(\alpha_{ME})_{\text{Precursorlösung 1}}} = \frac{977}{633} = 1,54$$

Für den für das Signal-Rauschverhältnis relevanten Gütefaktor  $d_{33,f} / \sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$  gilt:

$$F = \frac{(d_{33,f} / \sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta})_{\text{Precursorlösung 2}}}{(d_{33,f} / \sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta})_{\text{Precursorlösung 1}}} = \frac{0,01}{0,02} = 0,5$$

Hierbei sollten Komposite hergestellt aus der Precursorlösung 1 ein doppelt so hohes SNR wie Komposite aus der Precursorlösung 2 zeigen. Dies sollte zu einem Faktor zwei niedrigeren Detektionslimit für Komposite der Lösung 1 führen. Allerdings wird in der Realität ein 2,2-faches niedrigeres Detektionslimit für Komposite der Precursorlösung 2 beobachtet.

$$\frac{1}{F} = \frac{(LoD)_{\text{Precursorlösung 1}}}{(LoD)_{\text{Precursorlösung 2}}} = \frac{2,2}{1,0} = 2,2$$

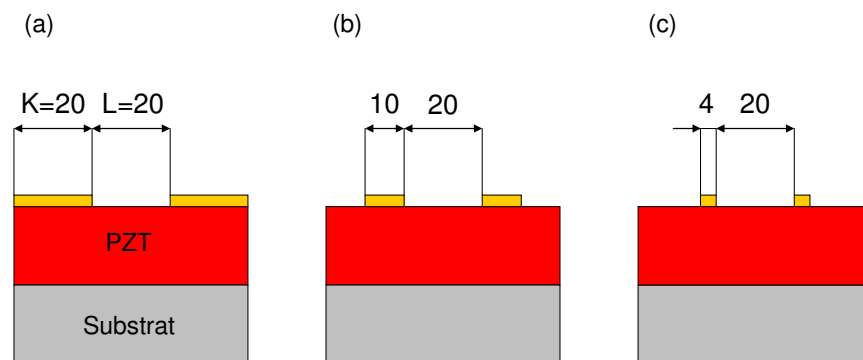
Die Ergebnisse zeigen einen extremen Widerspruch zwischen den experimentell gefundenen Werten und den berechneten Gütefaktoren. Der Unterschied sollte noch größer ausfallen, wenn bedacht wird, dass der gemessene piezoelektrische Koeffizient der Schichten aus Precursorlösung 2 an stark (100)-orientierten Schichten durchgeführt worden ist, bei Schichten auf den isolierenden Substraten aber immer eine unorientierte Schicht vorlag. Das piezoelektrische Verhalten einer unorientierten Schicht ist dem einer orientierten oder epitaktisch aufgewachsenen Schicht in den meisten Fällen unterlegen [Rame02]. Die angeführten Berechnungen des vorangegangenen Abschnitts auf Basis des piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{31,f}$  erbrachten im Gegensatz hierzu eine sehr gute Übereinstimmung (siehe, Kapitel 4.2.4.1). Die Gründe sind nicht in der Richtigkeit der Gleichungen mit ihren zugrunde liegenden piezoelektrischen Koeffizienten zu sehen, sondern in der Weise, wie diese Koeffizienten bestimmt wurden. Der hier zugrunde liegende piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$  besitzt aufgrund der Messmethode die Charakteristik eines piezoelektrischen Dehnungskoeffizienten und nicht die notwendige Charakteristik eines Ladungskoeffizienten.



Diese Notwendigkeit ist bei dem piezoelektrischen Koeffizienten  $e_{31,f}$  allerdings gegeben, so dass in diesem Fall eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten der ME-Komposite und den berechneten Gütefaktoren gegeben ist. Eine Betrachtung der Gütefaktoren unter Nutzung des piezoelektrischen Koeffizienten  $e_{31,f}$  wird im folgenden Kapitel dargestellt.

#### Veränderte Geometrien der ID-Elektroden

In den bisher beschriebenen Experimenten wurden ID-Elektroden verwendet, bei denen der Fingerabstand  $L$  identisch mit der Fingerbreite  $K$  war. Chidambaram et al. konnte mittels empirischer Untersuchungen an PZT-Schichten mit ID-Elektroden für Anwendungen auf dem Gebiet des „Energy-Harvesting“ zeigen, dass das Verhältnis  $R$  der Fingerbreite  $K$  zu dem Fingerabstand  $L$  über die Beziehung  $R = K/(K + L)$  ein entscheidender Faktor für die Höhe der generierten elektrischen Spannung ist [Chid12a], [Chid12b]. Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass ein Verhältnis von  $R = 0,667$  hinsichtlich des piezoelektrischen Koeffizienten  $e_{33,f}$  optimal ist. Das Verhältnis  $R$  der bisher betrachteten Geometrien betrug  $R = 0,5$ . Abb. 4.55 (a) und (b) verdeutlichen die Geometrien der bisherigen und neuen ID-Elektroden.



**Abb. 4.55:** Vergleich der untersuchten unterschiedlichen ID-Elektrodengeometrien. (a) in der Arbeit bisher verwendetes Design, (b) Aufbau nach Chidambaram et al. [Chid12a], [Chid12b] und (c) Aufbau nach Knight et al. [Knig11]. Alle Abmessungen in  $\mu\text{m}$ .

Zwecks Überprüfung des Einflusses der Geometrie wurden auf PZT-Schichten der Precursorlösung 1 und 2 ID-Elektroden mit einem Fingerabstand von  $L = 20\mu\text{m}$  und einer Fingerbreite von  $K = 10\mu\text{m}$  hergestellt (siehe Abb. 4.55 (b)). Das Verhältnis entspricht somit dem Optimum von  $R = 0,667$ . Verglichen werden sie mit den Ergebnissen der im vorangegangenen Kapitel besprochenen ID-Elektroden mit einem Abstand von ebenfalls

$L = 20\mu\text{m}$  und einer Fingerbreite von  $K = 20\mu\text{m}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst dargestellt.

**Tabelle 4.11:** ME-Eigenschaften von ME-Kompositen der Precursurlösungen 1 und 2 mit unterschiedlichen Geometrien der ID-Elektroden bei einem Fingerabstand von 20  $\mu\text{m}$ . Precursor steht für die verwendete Precursurlösung und die Zahlen für den jeweiligen Fingerabstand L und die –breite K.

	$R$	$\alpha$ [mV/Oe]	$\alpha_{ME}$ [V/cm · Oe]	LoD [ $T/\sqrt{\text{Hz}}$ ]
Precursor 1 20-20	0,5	639	320	$3,7 \cdot 10^{-12}$
Precursor 1 20-10	0,66	1350	676	$2 \cdot 10^{-12}$
Precursor 2 20-20	0,5	1450	725	$1,6 \cdot 10^{-12}$
Precursor 2 20-10	0,66	1845	922	$1,1 \cdot 10^{-12}$

Anhand der gemessenen Daten ist leicht ersichtlich, dass die Änderung der Geometrie zu einem verbesserten Verhalten der Komposite führt. So wird deutlich, dass für beide verwendete PZT-Schichtsysteme der ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  und der ME-Koeffizient  $\alpha_{ME}$  durch die veränderte Elektrodengeometrie ansteigt und so das erreichbare Detektionslimit LoD fällt. Dies sollte sich auch in den Gütefaktoren für die einzelnen Systeme, speziell auch im Vergleich zu den Kompositen mit Plattenkondensatorelektroden, widerspiegeln. Die Diskussion in dem vorangegangenen Abschnitt zeigte, dass der piezoelektrische Ladungskoeffizient  $e_{33,f}$  für eine Bewertung besser geeignet ist als der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33,f}$ . In Ermangelung einer Möglichkeit, den effektiven longitudinalen piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{33,f}$  im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu messen, muss hier auf Literaturwerte zurückgegriffen werden. In den Publikationen von Chidambaram et al. werden PZT-Schichten mit Plattenkondensatorelektroden verglichen mit PZT-Schichten mit ID-Elektroden [Chid12a], [Chid12b]. Die Ausgangssituation ist äquivalent zu den hier untersuchten PZT-Schichten der Precursurlösung 2. Schichten im Plattenkondensatordesign zeigen eine (100)-orientierte Struktur, wohingegen Schichten mit ID-Elektroden eine unorientierte Struktur zeigen. Die ca. 1  $\mu\text{m}$  dicken PZT-Schichten wurden ebenfalls durch ein CSD-Verfahren hergestellt. Die Autoren konnten durch Messung der piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{3j,f}$  (Index  $j = 1$  für Plattenkondensatorelektroden,  $j = 3$  für ID-Elektroden) zeigen, dass durch den Wechsel vom Plattenkondensatordesign zu einem ID-Elektrodendesign (Verhältnis  $R = 0,667$ ) der piezoelektrische Koeffizient von

$e_{31,f} = 10,58 \text{ C/m}^2$  (Polungsfeld:  $150 \text{ kV/cm}$ ) auf  $e_{33,f} = 13,9 \text{ C/m}^2$  (Polungsfeld:  $100 \text{ kV/cm}$ ) trotz der unorientierten Struktur vergrößert wird [Chid12a], [Chid12b]. Vergleicht man hierzu die Daten von PZT-Volumenproben, ist eine deutliche Vergrößerung durchaus zu erwarten ( $e_{31} = -5,4 \text{ C/m}^2$ ,  $e_{33} = 15,8 \text{ C/m}^2$ , [Jaff71]). Geht man bei den hier untersuchten PZT-Schichten der Precursurlösung 2 von einem ähnlichen Anstieg aus wie bei Chidambaram et al., können überschlagsweise die  $e_{33,f}$ -Werte ermittelt werden. Diese werden in Tabelle 4.12 neben den daraus ermittelten Gütefaktoren für PZT-Schichten der Precursurlösung 2 mit Plattenkondensatorelektroden und ID-Elektroden dargestellt. Anhand des für den ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  relevanten Gütefaktors  $e_{3j,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$  ist erkennbar, dass PZT-Schichten mit ID-Elektroden mit einem Fingerabstand-Fingerbreitenverhältnis von  $R = 0,5$  gegenüber Schichten mit Plattenkondensatorelektroden einen um den Faktor 1,14 höheren ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  zeigen müssten:

$$F = \frac{(e_{33,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33})_{IDE20-20}}{(e_{31,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33})_{PK}} = \frac{-1,99}{-1,75} = 1,14$$

Reale Komposite zeigen eine Erhöhung von Faktor 1,35:

$$F = \frac{(\alpha_{ME})_{IDE20-20}}{(\alpha_{ME})_{PK}} = \frac{725}{538} = 1,35$$

Wird das Fingerabstand-Fingerbreitenverhältnis von  $R = 0,5$  auf  $R = 0,667$  verändert, sollte dies zu einer Erhöhung des ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  um Faktor 1,17 führen:

$$F = \frac{(e_{33,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33})_{IDE20-10}}{(e_{33,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33})_{IDE20-20}} = \frac{-2,32}{-1,99} = 1,17$$

Auch hier wird anhand von realen Messwerten ein höherer Faktor von 1,27 beobachtet:

$$F = \frac{(\alpha_{ME})_{IDE20-10}}{(\alpha_{ME})_{IDE20-20}} = \frac{922}{725} = 1,27$$

Das Signal-Rauschverhältnis sollte sich hingegen um den Faktor 2,4 erhöhen, wenn vom Plattenkondensatordesign zu ID-Elektroden mit einem Fingerabstand-Fingerbreitenverhältnis von  $R = 0,667$  gewechselt wird:

$$F = \frac{e_{33,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta})_{IDE20-10}}{e_{31,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta})_{PK}} = \frac{-24,4}{-10} = 2,4$$

Einhergehend mit der Erhöhung des SNR sollte im gleichen Maße die Detektionsgrenze dieser Komposite verringert werden. Beobachtet wird eine Abnahme des LoD um den Faktor 2,1:

$$\frac{1}{F} = \frac{(LoD)_{PK}}{(LoD)_{IDE20-10}} = \frac{2,3}{1,1} = 2,1$$

**Tabelle 4.12: Gütefaktoren von Kompositen der Precursorlösung 2, PK für Plattenkondensatoren und IDE für ID-Elektroden, die Zahlen hinter IDE stehen für den Fingerabstand L und die Fingerbreite K.**

	PK 1,8x10	IDE 20-20	IDE 20-10
Verhältnis $R$		0,5	0,66
$e_{3j,f} [C/m^2]$	-15,5 <sup>1</sup>	17,6 <sup>2</sup>	20,5 <sup>2</sup>
$\epsilon_{33}$	1000	1000	1000
$\tan \delta$	0,027	0,008	0,008
$e_{3j,f} / \epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} [GV/m]$	-1,75	1,99	2,32
$e_{3j,f} / \sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta} [10^5 \sqrt{Pa}]$	-10	20,9	24,4
$\alpha_{ME} [V/cm \cdot Oe]$	538	725	922
$LoD [pT/\sqrt{Hz}]$	2,3	1,6	1,1

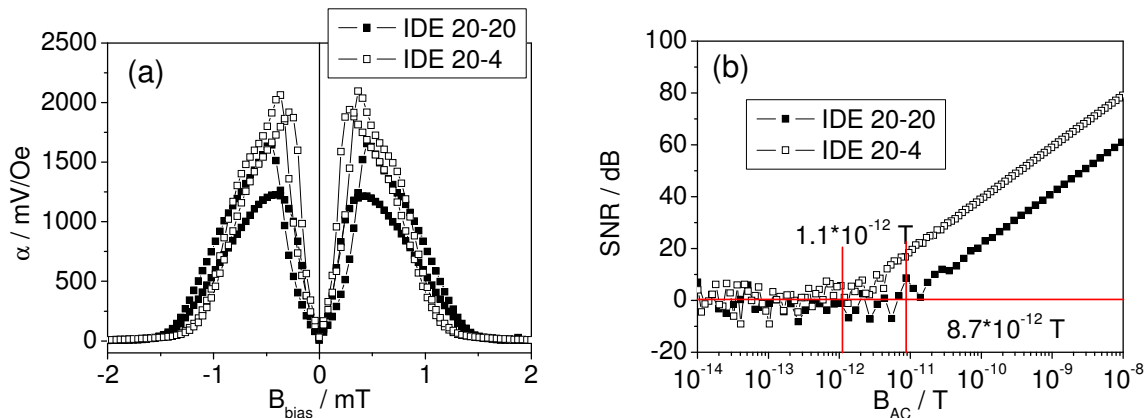
Index  $j = 1$  für Plattenkondensatorelektroden,  $j = 3$  für ID-Elektroden.

<sup>1</sup> Wert gemessen, <sup>2</sup> Werte durch extrapolieren mit Literaturwerten ermittelt [Chid12a], [Chid12b]

Trotz der Näherung bei der Ermittlung der longitudinalen piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{33,f}$  zeigen die Beispiele eine gute Übereinstimmung mit den ermittelten experimentellen Werten. Sie zeigen außerdem die Verbesserung der ME-Eigenschaften durch den Wechsel von Kompositen mit Plattenkondensatorelektroden zu ID-Elektroden.

Eine weitere Möglichkeit, die Geometrie von ID-Elektroden zu verändern, bieten die durch numerische Berechnungen gewonnen Ergebnisse von Knight et al. [Knig11]. Hier wird ein Optimum unabhängig von dem Fingerabstand erreicht für ein Verhältnis der Schichtdicke  $t$  und der Fingerbreite  $K$  für  $K/t = 0,8$ . Bei einem solchen Verhältnis und einem Verhältnis des Überlapp  $B$  benachbarter Finger zum Fingerabstand  $L$  von  $B/L \geq 10$  kann von einer vollständigem Polung der ferroelektrischen Phase ausgegangen werden (vergleiche Abb. 2.8

(g)), Abschnitt 2.2.2) [Knig11]. Dieser Ansatz wurde an ca. 5  $\mu\text{m}$  dicken, mittels der Precursorlösung 3 hergestellten PZT-Schichten überprüft. Der Grund ist, dass mit dieser Lösung diese dicken Schichten relativ und einfach herstellbar sind. Dem Verhältnis von  $K/t = 0,8$  folgend sollte bei einer Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  die Fingerbreite 4  $\mu\text{m}$  betragen. Abb. 4.55 (c) zeigt den untersuchten Aufbau.



**Abb. 4.56: Komposite der Precursorlösung 3. (a) Magnetoelektrischer Spannungskoeffizient  $\alpha$  und (b) Detektionslimit von Kompositen mit unterschiedlichen ID-Elektrodengeometrien. Alle Messungen in Resonanz: 877 Hz (offene Symbole) 773 Hz (geschlossene Symbole).**

Abb. 4.56 zeigt die ME-Eigenschaften von Kompositen mit einem Fingerabstand von 20  $\mu\text{m}$  bei Fingerbreiten von 4  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  im Vergleich. Durch die schmalere Finger werden ein höherer ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  und damit einhergehend ein geringeres Detektionslimit LoD erreicht. Der ME-Spannungskoeffizient  $\alpha$  erhöht sich von 1410 mV/Oe auf  $\alpha = 2000 \text{ mV/Oe}$  und das Detektionslimit LoD sinkt von  $8,7 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  auf  $1,1 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Zum Vergleich wurden ebenfalls Komposite mit dem nach Chidambaram et al. [Chid12a], [Chid12b] optimalen Fingerabstand-Fingerbreitenverhältnis von  $R = 0,66$  hergestellt. Die Höhe des ME-Spannungskoeffizienten  $\alpha$  liegt bei den aus der Precursorlösung 3 hergestellten PZT-Schichten zwischen denen der beiden vorher besprochenen ID-Elektrodengeometrien. Allerdings wird auch in diesem Fall ein Detektionslimit von  $1,4 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  erreicht. Zusammengefasst aufgeführt sind die erzielten Ergebnisse in Tabelle 4.13.

**Tabelle 4.13:** ME-Eigenschaften von ME-Kompositen der Precursorlösung 3 mit unterschiedlichen Geometrien der ID-Elektroden, Schichtdicke 5  $\mu\text{m}$ . IDE steht für ID-Elektroden und die Zahlen für den jeweiligen Fingerabstand L und die –breite K.

	$\alpha$ [mV/Oe]	$\alpha_{ME}$ [V/cm · Oe]	LoD [ $pT/\sqrt{Hz}$ ]
IDE 20-20	1410	705	8,7
IDE 20-10	1770	887	1,4
IDE 20-04	2000	1000	1,1

### 4.5.3 ME-Komposite im Vergleich zu „State of the Art“-Kompositen

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte zeigten, dass auf Basis von PZT-Schichten und insbesondere bei der Verwendung von ID-Elektroden ME-Komposite mit einem Detektionslimit von  $1 \text{ } pT/\sqrt{Hz}$  herstellbar sind. Ein maximaler ME-Koeffizient  $\alpha_{ME} = 867 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  für Komposite mit Plattenkondensatorelektroden, bzw.  $\alpha_{ME} = 1067 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  im Falle von ID-Elektroden, konnte in Resonanz (893 Hz Plattenkondensatordesign, 885 Hz ID-Elektrode) bestimmt werden. Anstatt der hier beschriebenen Dünnschichtsysteme mit PZT als piezoelektrischer Phase kann auch das nichtferroelektrische Material AlN genutzt werden. Beim Vergleich der Gütefaktoren dieser beiden Materialien auf Basis des piezoelektrischen Ladungskoeffizienten  $e_{3j,f}$  wird deutlich, dass die generierten Spannungen und somit auch die ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  im Falle von Dünnschichtsystemen auf Basis von AlN um Faktor 5 bis 6 höher sein werden als im Falle von Systemen auf Basis von PZT (vergleiche:  $e_{3j,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$ ). Betrachtet man allerdings den für das Signal-Rauschverhältnis relevanten Faktor  $e_{3j,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$ , wird ersichtlich, dass Systeme auf Basis von PZT insbesondere in Verbindung mit ID-Elektroden denen mit AlN ebenbürtig sind (siehe Tabelle 4.11). So wurde durch Kirchhof et al. an ME-Kompositen auf Basis von AlN und FeCoSiB extrem hohe ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  von ca.  $4 \text{ kV/cm} \cdot \text{Oe}$  in Resonanz (152 Hz) gefunden. Dieser Wert konnte auf  $20 \text{ kV/cm} \cdot \text{Oe}$  erhöht werden, wenn die Komposite bei einem Unterdruck von  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  betrieben wurden. Allerdings konnte nur ein vergleichsweise hohes Detektionslimit von  $LoD = 300 \text{ } pT/\sqrt{Hz}$  ermittelt werden [Kirc13]. Ein deutlich geringeres Detektionslimit wurde bei einem ähnlichen Schichtsystem

durch Marauska et al. gefunden. Bei einem ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  von ca.  $2390V/cm \cdot Oe$  in Resonanz (2,4 kHz) konnte ein Detektionslimit von  $LoD = 27 pT/\sqrt{Hz}$  bestimmt werden [Mara12]. Ein noch geringeres Detektionslimit konnten Jahns et al. an ebenfalls mit Dünnschichttechnologien hergestellten AlN-FeCoSiB-Kompositen zeigen. Hier wurde in Resonanz (330 Hz) ein Detektionslimit  $LoD = 5,4 pT/\sqrt{Hz}$  gefunden [Jahn11]. Diese Komposite weisen üblicherweise einen ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  im Bereich zwischen  $783V/cm \cdot Oe$  und  $1800V/cm \cdot Oe$  auf [Grev10a], [Grev10b].

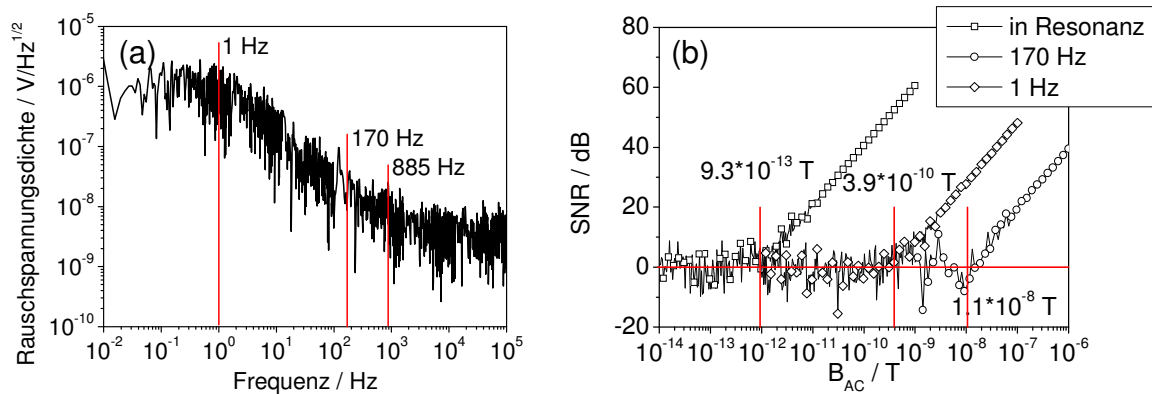
**Tabelle 4.14: Vergleich der Gütefaktoren von PZT- und AlN-Schichten. PK steht hierbei für Plattenkondensatoren und IDE für ID-Elektroden, die Zahlen hinter IDE für den jeweiligen Fingerabstand L und die -breite K..**

	PK 1,8 x 5	IDE 15-15	IDE 20-10	AlN-Schicht <sup>1,2,3</sup>
$e_{31,f}$ in $C/m^2$	-15.5	17,6 <sup>4</sup>	20,5 <sup>4</sup>	-1,05
$\epsilon_{33}$	1000	1000	1000	10,5
$\tan \delta$	0,027	0,012	0,008	0,003
$e_{3j,f}/\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33}$ [GV/m]	-1,8	1,99	2,32	-11,3
$e_{3j,f}/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \cdot \tan \delta}$ [ $10^5 \sqrt{Pa}$ ]	-10,2	17,1	24,4	-19,9

<sup>1</sup> [Trol04], <sup>2</sup> [Dubo99], <sup>3</sup> [Tsub81], <sup>4</sup> Werte durch extrapolieren mit Literaturwerten ermittelt [Chid12a], [Chid12b]

Außerhalb einer Resonanz bei einer Frequenz von  $1kHz$  bestimmten Tong et al. für AlN-FeCoSiB-Komposite einen ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  von  $101V/cm \cdot Oe$  und ein Detektionslimit von  $LoD = 1,6 nT/\sqrt{Hz}$  [Tong13b]. An ME-Kompositen auf Basis von AlN als piezoelektrischer Phase und Multilagen aus TbFe-FeCo konnten Tiercelin et al. einen ME-Koeffizienten  $\alpha_{ME}$  von  $30mV/cm \cdot Oe$  bestimmen [Tier08], [Tier09]. Dieses Beispiel zeigt auch, wie mitentscheidend die Wahl der magnetostriktiven Phase ist. Zhao et al. zeigten als eine der Ersten die konsequente Umsetzung der Herstellung von ME-Kompositen mittels Dünnschichttechnologien am Beispiel von PZT-FeGa-Kompositen. Hierbei wurde ein ME-

Koeffizient von  $\alpha_{ME} = 1,81 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  in Resonanz bestimmt [Zhao09]. Eine Weiterentwicklung dieser Komposite resultierte in einem ME-Koeffizienten von  $\alpha_{ME} = 33,6 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  bei einer Resonanzfrequenz von  $3833,1 \text{ Hz}$  [Onut11]. Außerhalb der Resonanzfrequenz wurde an gesputterten  $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2\text{-Pt-PZT}$ -Kompositen ein ME-Koeffizient von  $\alpha_{ME} = 150 \text{ mV/cm} \cdot \text{Oe}$  bestimmt [Cibe13]. Die Auswahl der Beispiele zeigt, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten ME-Komposite auf Basis von PZT-Schichten als piezoelektrischer Phase und FeCoSiB-Schichten als magnetostriktiver Phase im Vergleich zu anderen durch Dünnschichttechniken hergestellten Komposite durchaus ein hohes Potential zeigen. Dies betrifft insbesondere das erreichte Detektionslimit von  $\text{LoD} = 1,5 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  im Falle der Komposite mit Plattenkondensatorelektroden bzw.  $\text{LoD} = 1 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  im Falle der ID-Elektroden.



**Abb. 4.57:** ME-Komposit mit PZT-Schicht (Precursorlösung 2) und  $15 \mu\text{m}$  ID-Elektroden, (a) gemessene Rauschspannungsdichte in Abhängigkeit der Frequenz und (b) ermittelte Detektionslimits in Abhängigkeit der Frequenz des magnetischen Wechselfeldes  $B_{AC}$ .

Übertroffen werden diese Werte von ME-Kompositen in Form von Laminaten. Hierbei werden PZT-Faser-Polymer-Metglasfolien-Komposite durch Verkleben mit Epoxydharzen hergestellt [Zhai08]. An solchen Kompositen, welche nicht bei einer Resonanzfrequenz betrieben werden, wurde ein Detektionslimit von  $8,2 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  bei einer Frequenz von  $1 \text{ Hz}$  erreicht [Shen13]. Wang et al. erzielten bei einem Laminat bestehend aus Mangan-dotierten PMN-PT-Einkristallen und einem Verbund aus Metglasfolien ein Detektionslimit von  $6,2 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  bei einer Frequenz von  $1 \text{ Hz}$ . Bei einer Frequenz von  $10 \text{ Hz}$  war das Detektionslimit kleiner  $1 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  [Wang12]. Abb. 4.57 zeigt die Rauschmessung und Sensitivitätsmessung eines PZT-FeCoSiB-Komposites mit einer  $15 \mu\text{m}$  ID-Elektrode



(Precursorlösung 2). Anhand der Abhängigkeit des Signal-Rauschverhältnis SNR vom magnetischen Wechselfeld  $B_{AC}$  bei verschiedenen Frequenzen (Abb. 4.57 (b)), wird deutlich, dass außerhalb der Resonanzfrequenz von  $885\text{Hz}$  das Detektionslimit deutlich höher ist. Bei Resonanz beträgt das Limit ca.  $1\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ , bei  $170\text{Hz}$   $390\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  und bei  $1\text{Hz}$   $3,5\text{nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Der Grund liegt in der Frequenzabhängigkeit der Rauschspannungsdichte des Komposites (Abb. 4.57 (a)) und am Fehlen der Resonanzüberhöhung des ME-Signals. Den Ideen von Jahns et al. folgend, ist es allerdings möglich, durch das Frequenzumsetzungsverfahren solche Komposite bei Resonanzfrequenz zu betreiben und trotzdem auch Frequenzen außerhalb der Resonanzfrequenz zu detektieren [Jahn12].



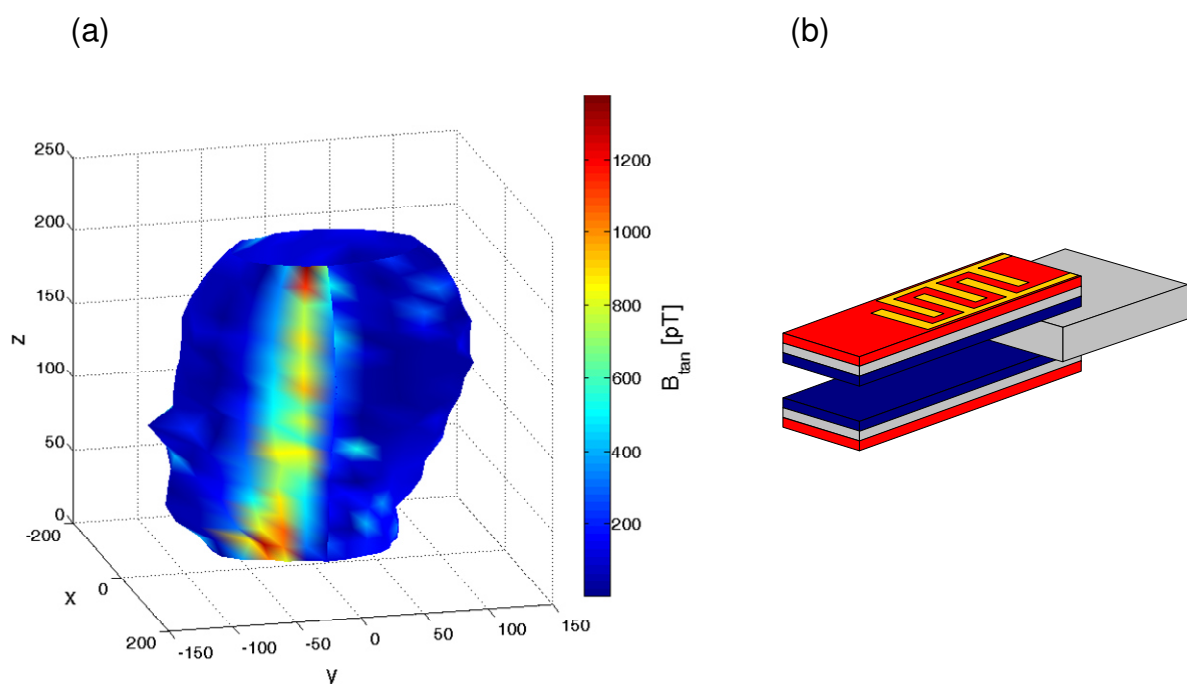
## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung und Charakterisierung von bleifreien ferroelektrischen Schichten der Verbindung  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$  (BCZT). Die Herstellung der Schichten erfolgte durch gepulste Laserabscheidung (PLD). Hierfür war es notwendig, in einem ersten Schritt ein für die Verwendung in der PLD geeignetes Targetmaterial herzustellen. Zu diesem Zweck wurden Volumenproben aus geeigneten Ausgangsmaterialien mit der geforderten stöchiometrischen Zusammensetzung durch Sintern erstellt. Die Charakterisierung dieser BCZT-Volumenproben zeigte, dass eine gute Übereinstimmung der bestimmten Werte mit publizierten gefunden wurde und so die herausragenden Eigenschaften Bestätigung fanden. Die durch das Targetmaterial nun mögliche Abscheidung von dünnen BCZT-Schichten mittels gepulster Laserabscheidung zeigte, dass diese piezoelektrische Eigenschaften vergleichbar mit PZT-Schichten aufwiesen [Pior11]. So wurden BCZT-Schichten mit einem piezoelektrischen Koeffizienten von bis zu  $d_{33,f} = 200 \text{ pm/V}$  hergestellt. Allerdings zeigten Proben mit einem solch hohen Koeffizienten keine homogenen Eigenschaften. Einerseits zeigten solche Schichten Gebiete mit diesen hohen Werten, andererseits wurden Gebiete bei diesen Proben mit deutlich geringeren Werten ( $d_{33,f} = 80 \text{ pm/V}$ ) gefunden. Durchgeführte Untersuchungen konnten dieses Verhalten der ausgeprägt zweigeteilten Schichten nicht restlos aufklären. Die Untersuchungen zeigten allerdings einen Wechsel von einem ferroelektrischen Verhalten im Falle der gesinterten Volumenproben hin zu einem Relaxorverhalten im Falle der dünnen Schichten aus BCZT. Bei Temperaturen unterhalb von  $87^\circ\text{C}$  zeigen die Schichten die Charakteristik eines ergodischen Relaxors, der bei  $30^\circ\text{C}$  in einen nichtergodischen oder ferroelektrischen Zustand wechselt. So wird es möglich, dieses Material bei Raumtemperatur als Sensormaterial zu nutzen. Mit magnetoelektrischen Kompositen mit BCZT-Schichten als piezoelektrischer Phase und FeCoSiB als magnetostriktiver Phase konnte die Eignung des Materials nachgewiesen werden. Des Weiteren zeigten Untersuchungen mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop die Existenz eines siebenlagigen Polytyps bei BCZT-Schichten. Dieser Polytyp stellt eine neue, bisher unbekannte Struktur dar. Für ein tieferes Verständnis des Aufbaus dieses Polytyps sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig. Weitere Untersuchungen sollten auch hinsichtlich des Relaxorverhaltens der BCZT-Schichten unternommen werden. Hierbei sind Fragestellungen hinsichtlich der Zusammensetzung des Materials interessant. Beispielsweise könnte der Zr-

Gehalt der BCZT-Schichten variiert und dessen Einfluss auf die di- und piezoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Gerade die Substitution von Zr-Ionen auf Ti-Plätzen scheint eine Schlüsselrolle hinsichtlich des beobachteten Relaxorverhaltens zu spielen [Dixi06], [Mait11], [Shva12]. Ebenso kann eine Erhöhung des Ca-Ionengehaltes angedacht werden, der zu einer Stabilisierung der Tetragonalität führen sollte [Keeb13]. Bei diesen Gedankenspielen sollte allerdings immer die Frage nach der Verwendung des Materials im Vordergrund stehen. Wird der Einsatz eines Sensormaterials gefordert, sollte das Material eher den Charakter eines Ferroelektrikums und nicht den eines ausgeprägten Relaxors aufweisen. Steht die Forderung nach einem Aktuator, kann dieses Verhalten durchaus von Vorteil sein. Hierbei kommt eine grundsätzliche Eigenschaft von Relaxormaterialien zum Tragen. Sie zeigen ein breites Maximum der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, deren Maximum zusätzlich frequenzabhängig ist. Mit diesem Maximum, welches keinen Phasenwechsel darstellt, ist ein Maximum der Dielektrizitätskonstanten und der piezoelektrischen Eigenschaften verbunden [Shva12]. Mit BCZT steht ein neues und hochinteressantes bleifreies Material zur Verfügung, sei es in Form von gesinterten keramischen Volumenproben oder in Form von dünnen Schichten. Gerade die Bandbreite der Eigenschaften, die diesem Material innewohnen, und die Möglichkeit, die Eigenschaften durch Variieren der Komponenten zu verändern, zeichnen die Attraktivität dieses Materials aus.

Der zweite Teil der Arbeit beinhaltete die Entwicklung und Charakterisierung von magnetoelektrischen 2-2-Schichtkompositen auf Basis von PZT als piezoelektrischer und FeCoSiB als magnetostriktiver Phase. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf der Seite der piezoelektrischen Phase. Die PZT-Schichten wurden durch Abscheidung einer chemischen Lösung (CSD) hergestellt. Eine Hauptfragestellung der Arbeit waren hierbei der Einfluss des Elektrodendesigns auf die magnetoelektrischen Eigenschaften sowie die erreichbaren Detektionslimits der Komposite. Üblicherweise werden die Elektroden der piezoelektrischen Schichten als Plattenkondensatoren ausgeführt. Alternativ hierzu können die generierten Spannungen am Piezoelektrikum auch durch Interdigitalelektroden abgegriffen werden. Um eine Nutzung der Interdigitalelektroden zu ermöglichen, musste die üblicherweise genutzte Schichtabfolge, für die eine gemeinsame Grenzfläche der magnetostriktiven und piezoelektrischen Phase charakteristisch ist, geändert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Aufbau entwickelt, welcher durch ein die Phasen trennendes und isolierendes Substrat gekennzeichnet ist [QuPi13]. Durch den Einsatz der Interdigitalelektroden konnten die

generierten magnetoelektrischen Spannungen gegenüber Kompositen mit Plattenkondensatorelektroden deutlich erhöht werden. Ebenso zeigten solche Komposite ein vielversprechendes Detektionslimit im Bereich von bis zu  $1 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  [Jahn13b], [Pior13]. Basierend auf den durch die vorliegende Arbeit entwickelten PZT-FeCoSiB-Kompositen mit Interdigitalelektroden wurde am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durch Herrn Robert Jahns und Herrn Holger Runkowske ein Sensoraufbau realisiert, der die Messung von Signalen eines Hirnschrittmachers ermöglichte. Eine solche Messung ist in Abb. 5.1 (a) dargestellt.

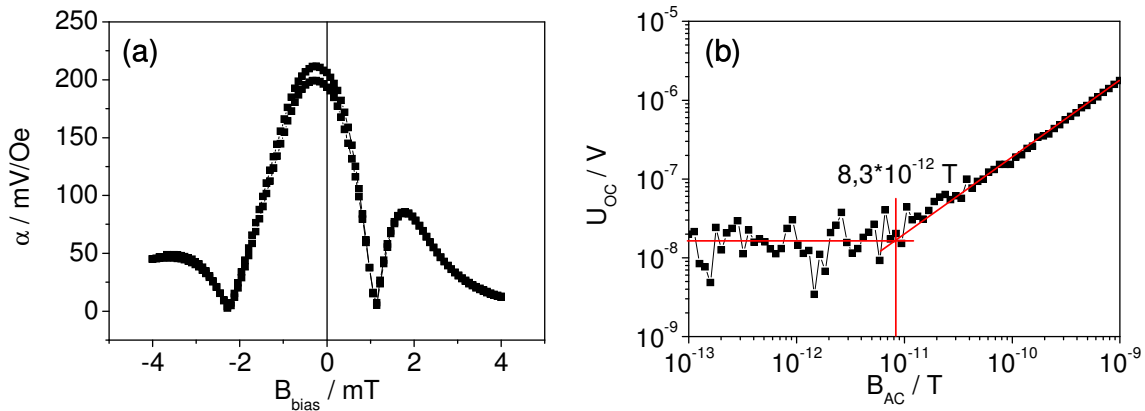


**Abb. 5.1:** Messung der magnetischen Signale eines Hirnschrittmachers in einem Kopfphantom und (b) schematische Darstellung des Sensordesigns. Die Messung wurde am Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durch Herrn Holger Runkowske durchgeführt.

Das Besondere bei diesem Aufbau war das Ausnutzen von zwei entgegengesetzt angebrachten Kompositen in Form einer Stimmgabel Abb. 5.1 (b). Somit konnte der störende Einfluss von Schwingungen und Schall auf das Sensorsignal stark reduziert werden [Jahn13c].

Für die in der Arbeit besprochenen ME-Komposite war es notwendig, mittels eines statischen Magnetfeldes oder Stützfeldes einen Arbeitspunkt einzustellen, bei dem die Komposite ihre höchste Empfindlichkeit zeigen (vergleiche Abschnitt 3.2.10). Wird kein Stützfeld eingesetzt, ist das ME-Signal gleich Null. Durch Nutzung eines Exchange Bias kann der Arbeitspunkt

verschoben werden, so dass ein Stützfeld nicht mehr notwendig ist [Lage12]. Hintergrund des Exchange-Bias-Konzeptes ist es, die magnetostruktive Schicht durch magnetische Austauschwechselwirkung an eine antiferromagnetische Schicht zu koppeln. Erreicht wird dies durch ein Viellagensystem mit Ta/Cu/MnIr/FeCoSiB-Einzelschichtabfolgen, die mehrfach wiederholt abgeschieden werden. Im Detail wird dieser Ansatz in der Dissertation von Herrn Enno Lage besprochen [Lage13].



**Abb. 5.2:** ME-Eigenschaften eines ME-Komposites mit PZT als piezoelektrischer und einer 2  $\mu\text{m}$  dicken Exchange Bias Schichtabfolge als magnetostruktiver Phase. Als Elektrode wurde eine ID-Elektrode mit 20  $\mu\text{m}$  Fingerabstand verwendet. (a) Spannungskoeffizient  $\alpha$  in Abhängigkeit des magnetischen Biasfeldes  $B_{\text{bias}}$  und (b) Sensitivitätsmessung eines solchen Komposites. Messungen in Resonanz bei 848 Hz.

Abb. 5.2 zeigt die ME-Eigenschaften eines solchen Komposites. Die Messung in Abhängigkeit des magnetischen Biasfeldes zeigt die erfolgreiche Umsetzung des Exchange Bias-Ansatzes. Wie Abb. 5.2 (a) zeigt, erzielt man bei dieser Art von Schichtsystemen bei einem Biasfeld von null nahezu das Maximum des magnetoelektrischen Effektes. Der gemessene ME-Spannungskoeffizient  $\alpha = 200 \text{ mV/Oe}$  in Resonanz resultiert in einem ME-Koeffizienten von  $\alpha_{\text{ME}} = 100 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$ . Das Detektionslimit LoD (siehe Abb. 5.2 (b)) dieses Komposites beträgt  $\text{LoD} = 8,3 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Vergleichbare Werte wurden bei Kompositen mit AlN als piezoelektrischer Phase gefunden. Lage et al. fanden ein Detektionslimit von  $\text{LoD} = 10 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$  und einen ME-Koeffizienten von  $\alpha_{\text{ME}} = 96,7 \text{ V/cm} \cdot \text{Oe}$  ebenfalls bei einem Biasfeld von null [Lage12].

Die Erhöhung der generierten magnetoelektrischen Spannung durch den Einsatz der Interdigitalelektroden führte allerdings nicht zu einer Verringerung des Detektionslimits im gleichen Maße. Der Vorteil der erzielten höheren Spannungen wird durch ein höheres

Rauschniveaus gegenüber Kompositen im Plattenkondensatordesign teilweise wieder kompensiert, so dass trotz höherer magnetoelektrischer Spannungskoeffizienten im Falle von Kompositen mit Interdigitalelektroden gegenüber Kompositen mit Plattenkondensatorelektroden die erreichten Detektionslimits in ähnlichen Größenordnungen lagen. Als Grund wurde der Einfluss der geometriebedingt deutlich geringeren Kapazität bei der Nutzung von Interdigitalelektroden auf das Signal-Rauschverhältnis gesehen. So sollte in weiterführenden Arbeiten zu diesem Thema das Ziel sein, insbesondere das Signal-Rauschverhältnis zu maximieren. Hierbei könnten folgende Strategien verfolgt werden. Einerseits kann es das Ziel sein, abermals die generierte magnetoelektrische Spannung zu erhöhen. Ein konstantes Rauschniveau vorausgesetzt, würde dies zu einer Erhöhung des Signal-Rauschverhältnisses führen. Möglich wäre dies beispielsweise durch die Kombination von Interdigitalelektroden mit orientierten PZT-Schichten. Der Hintergrund hierbei ist, dass orientierte Schichten höhere piezoelektrische Koeffizienten aufweisen als unorientierte. Im Falle einer Zusammensetzung der PZT-Schicht im Bereich der morphotropen Phasengrenze wäre eine (110)-Orientierung anzustreben [Chid13]. Ebenso interessant wäre die Verwendung von epitaktischen PZT-Schichten für magnetoelektrische Komposite. Hierbei wäre sowohl eine Verwendung für Komposite mit Plattenkondensatorelektroden als auch für Komposite mit Interdigitalelektroden denkbar. Epitaktische Schichten zeichnen sich durch exzellente piezoelektrische Eigenschaften verbunden mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten aus. So fanden Isarakorn et al. an epitaktischen  $Pb(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$ -Schichten piezoelektrische Koeffizienten von  $d_{31,f} = 134,4 \text{ pm/V}$ , bzw.  $e_{31,f} = 18,2 \text{ C/m}^2$  und eine gleichzeitig eine Größenordnung kleinere Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r = 70 - 100$ ) [Isar11]. Dies würde zu einer ca. zehnfach höheren magnetoelektrischen Spannung führen. Da die niedrigere Dielektrizitätskonstante auch zu einer verringerten Sensorkapazität führt, diese aber nur mit der Wurzel der Kapazität eingeht, würde ein ca. dreifach höheres Signal-Rauschverhältnis bei der Verwendung von epitaktischen Schichten zu verzeichnen sein. Andererseits könnte eine weitere Strategie sein, die Komposite in einem deutlich höheren Frequenzbereich zu nutzen. Das bei Frequenzen oberhalb von 1000 Hz dominierende Rauschen ist laut Jahns unabhängig von der Sensorkapazität [Jahn13a]. In diesem Bereich ist das Signal-Rauschverhältnis dann proportional dem Faktor  $\frac{d_{ij}}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}$  bzw.  $\frac{e_{ij}}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}$ .





## Literaturverzeichnis

- [Abt92] Abt, N., Moazzami, R., & Nissan-Cohen, Y. (1992). Anomalous remanent polarization in ferroelectric capacitors. *Integrated Ferroelectrics*, 2(1-4), 121-131.
- [Acha12] Acharya, S. K., Lee, S. K., Hyung, J. H., Yang, Y. H., Kim, B. H., & Ahn, B. G. (2012). Ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free BaTiO<sub>3</sub> doped Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films from metal-organic solution deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 540, 204.
- [Agra04] Agrawal, S., Guo, R., Agrawal, D., & Bhalla, A. S. (2004). Tunable BST: MgO dielectric composite by microwave sintering. *Ferroelectrics*, 306(1), 155-163.
- [Ahn12] Ahn, C. W., Seog, H. J., Ullah, A., Lee, S. Y., Kim, J. W., Kim, S. S., Park, M., No, K., & Kim, I. W. (2012). Effect of Ta content on the phase transition and piezoelectric properties of lead-free (K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.48</sub>Li<sub>0.04</sub>)(Nb<sub>0.995-x</sub>Mn<sub>0.005</sub>Ta<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> thin film. *Journal of Applied Physics*, 111, 024110.
- [Akse10] Aksel, E., & Jones, J. L. (2010). Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators. *Sensors*, 10(3), 1935-1954.
- [Ashf04] Ashfold, M. N., Claeysens, F., Fuge, G. M., & Henley, S. J. (2004). Pulsed laser ablation and deposition of thin films. *Chemical Society Reviews*, 33(1), 23-31.
- [Atsu94] Atsuki, T., Soyama, N., Sasaki, G., Yonezawa, T., Ogi, K., Sameshima, K., Hoshiba, K., Nakao, Y., & Kamisawa, A. (1994). Surface morphology of lead-based thin films and their properties. *Japanese journal of applied physics*, 33(part 1), 5196-5200.
- [Bai10] Bai, F., Zhang, H., Li, J., & Viehland, D. (2010). Magnetic and

- magnetoelectric properties of as-deposited and annealed BaTiO<sub>3</sub>–CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(28), 285002.
- [Bai98] Bai, G. R., Tsu, I. F., Wang, A., Foster, C. M., Murray, C. E., & Dravid, V. P. (1998). In situ growth of highly oriented Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films by low-temperature metal–organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 72, 1572.
- [Barz03] Barzegar, A., Damjanovic, D., Ledermann, N., & Muralt, P. (2003). Piezoelectric response of thin films determined by charge integration technique: Substrate bending effects. *Journal of applied physics*, 93(8), 4756-4760.
- [Bell99] Bellaiche, L., & Vanderbilt, D. (1999). Intrinsic piezoelectric response in perovskite alloys: PMN-PT versus PZT. *Physical review letters*, 83(7), 1347.
- [Benf01] Benfer, S., Popp, U., Richter, H., Siewert, C., & Tomandl, G. (2001). Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes. *Separation and purification technology*, 22, 231-237.
- [Bhad12] Bhadra, D., Masud, M. G., De, S. K., & Chaudhuri, B. K. (2012). Large magnetoelectric effect and low-loss high relative permittivity in 0–3 CuO/PVDF composite films exhibiting unusual ferromagnetism at room temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(48), 485002.
- [Bhar13] Bhardwaj, C., & Kaur, D. (2012). Relaxor characteristics of highly tunable lead-free 0.5Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> thin film grown on LaNiO<sub>3</sub>/Si by pulsed laser deposition. *Current Applied Physics*, 12(5), 1239-1243.
- [Bich03] Bichurin, M. I., Filippov, D. A., Petrov, V. M., Laletsin, V. M., Paddubnaya, N., & Srinivasan, G. (2003). Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites. *Physical Review B*, 68(13), 132408.

- [Blin06] Blinc, R., Laguta, V. V., Zalar, B., & Banyas, J. (2006). Polar nanoclusters in relaxors. *Journal of Materials Science*, 41, 27-30.
- [Blum85] Blum, J. B., & Gurkovich, S. R. (1985). Sol-gel-derived PbTiO<sub>3</sub>. *Journal of materials science*, 20(12), 4479-4483.
- [Boko07] Bokov, A. A., & Ye, Z. G. (2007). Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. In *Frontiers of Ferroelectricity* (pp. 31-52). Springer US.
- [Borc87] Borchartdt-Ott, W. (1987). *Kristallographie* (Vol. 7). Springer.
- [Brad89] Bradley, D. C. (1989). Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials. *Chemical Reviews*, 89(6), 1317-1322.
- [Brin90] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). Sol-gel science. 1990. *New York, Academic Press*.
- [Bron09] Bronson, J. R., Pulskamp, J. S., Polcawich, R. G., Kroninger, C. M., & Wetzel, E. D. (2009, January). PZT MEMS actuated flapping wings for insect-inspired robotics. In *Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference on* (pp. 1047-1050). IEEE.
- [Budd85] Budd, K. D., Dey, S. K., & Payne, D. A. (1985). Sol-Gel Processing of PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> and PbLa(ZrTi)O<sub>3</sub>. In *British Ceramic Proceedings* (Vol. 36, pp. 107-121).
- [Burb48] Burbank, R. D., & Evans, H. T. (1948). The crystal structure of hexagonal barium titanate. *Acta Crystallographica*, 1(6), 330-336.
- [Cala07] Calame, F., & Muralt, P. (2007). Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films. *Applied physics letters*, 90(6), 062907-062907.

- [Cao05] Cao, H., Bai, F., Wang, N., Li, J., Viehland, D., Xu, G., & Shirane, G. (2005). Intermediate ferroelectric orthorhombic and monoclinic  $M_B$  phases in [110] electric-field-cooled  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -30%  $PbTiO_3$  crystals. *Physical Review B*, 72(6), 064104.
- [Chan94] Chang, C. H., & Kryder, M. H. (1994). Effect of substrate roughness on microstructure, uniaxial anisotropy, and coercivity of Co/Pt multilayer thin films. *Journal Of Applied Physics*, 75(10), 6864-6866.
- [Chen96] Chen, H. D., Udayakumar, K. R., Gaskey, C. J., Cross, L. E., Bernstein, J. J., & Niles, L. C. (1996). Fabrication and electrical properties of lead zirconate titanate thick films. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8), 2189-2192.
- [Chen98] Chen, S. Y., & Chen, I. W. (1998). Texture development, microstructure evolution, and crystallization of chemically derived PZT thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(1), 97-105.
- [Chi13] Chi, Q. G., Zhu, H. F., Xu, J. C., Wang, X., Lin, J. Q., Sun, Z., Chen, Y., & Lei, Q. Q. (2013). Microstructures and Electrical Properties of  $0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3-0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3)$  Thin Films Prepared by a Sol-gel Route. *Ceramics International*.
- [Chia90], Chiang, C. K., Cook, C., Schenck, P., Brody, P., & Benedetto, J. (1990, January). Lead zirconate-titanate thin films prepared by the laser ablation technique. In *Mat Res Soc Symp Proc* (Vol. 200, pp. 133-137).
- [Chid12a] Chidambaram, N., Mazzalai, A., & Murali, P. (2012, July). Comparison of lead zirconate titanate (PZT) thin films for MEMS energy harvester with interdigitated and parallel plate electrodes. In *Applications of Ferroelectrics held jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM), 2012 Intl Symp* (pp. 1-4). IEEE.

- [Chid12b] Chidambaram, N., Mazzalai, A., & Muralt, P. (2012). Measurement of effective piezoelectric coefficients of PZT thin films for energy harvesting application with interdigitated electrodes. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 59(8), 1624-1631.
- [Chid13] Chidambaram, N., Mazzalai, A., Balma, D., & Muralt, P. (2013). Comparison of lead Zirconate Titanate thin films for microelectromechanical energy harvester with interdigitated and parallel plate electrodes. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 60(8).
- [Choe99] Choe, G., & Steinback, M. (1999). Surface roughness effects on magnetoresistive and magnetic properties of NiFe thin films. *Journal of applied physics*, 85(8), 5777-5779.
- [Choi05] Choi, J. J., Park, G. T., Lee, S. M., & Kim, H. E. (2005). Sol–Gel Preparation of Thick PZN–PZT Film Using a Diol–Based Solution Containing Polyvinylpyrrolidone for Piezoelectric Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(11), 3049-3054.
- [Choi06], Choi, W. J., Jeon, Y., Jeong, J. H., Sood, R., & Kim, S. G. (2006). Energy harvesting MEMS device based on thin film piezoelectric cantilevers. *Journal of Electroceramics*, 17(2-4), 543-548.
- [Chri03] Chrisey, D. B., & Hubler, G. K. (2003). Pulsed laser deposition of thin films. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, by Douglas B. Chrisey (Editor), Graham K. Hubler (Editor), pp. 648. ISBN 0-471-59218-8. Wiley-VCH, May 2003., 1.
- [Cibe13] Cibert, C., Zhu, J., Poullain, G., Bouregba, R., More-Chevalier, J., & Pautrat, A. (2013). Magnetoelectric coupling in  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2/\text{Pt}/\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$  thin films deposited on  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate. *Applied Physics Letters*, 102(2), 022906-022906.

- [Clar00] Clark, A. E., Restorff, J. B., Wun-Fogle, M., Lograsso, T. A., & Schlager, D. L. (2000). Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al alloys. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 36(5), 3238-3240.
- [Clar74] Clark, A. E. (1974, March). Magnetic and Magnetoelastic Properties of Highly Magnetostrictive Rare Earth-Iron Laves Phase Compounds. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 18, p. 1015).
- [Clev93] Cleveland1993: Cleveland, J. P., Manne, S., Bocek, D., & Hansma, P. K. (1993). A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 64(2), 403-405.
- [Cox01] Cox, D. E., Noheda, B., Shirane, G., Uesu, Y., Fujishiro, K., & Yamada, Y. (2001). Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems. *Applied Physics Letters*, 79(3), 400-402.
- [Cros94] Cross, L. E. (1994). Relaxorferroelectrics: an overview. *Ferroelectrics*, 151(1), 305-320.
- [Cull11], Cullitty2011: Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. Wiley-IEEE Press.
- [Curi80] Curie, J., & Curie, P. (1880). Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Comptes Rendus*, 91, 291-5.
- [Curi94] Curie, P. (1894). On symmetry in physical phenomena, symmetry of an electric field and of a magnetic field. *Journal de Physique*, 3, 401.
- [Dai94] Dai, X., Xu, Z., & Viehland, D. (1994). The spontaneous relaxor to normal ferroelectric transformation in La-modified lead zirconate titanate. *Philosophical Magazine B*, 70(1), 33-48.

- [Damj12] Damjanovic, D., Biancoli, A., Batooli, L., Vahabzadeh, A., & Trodahl, J. (2012). Elastic, dielectric, and piezoelectric anomalies and Raman spectroscopy of  $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ . *Applied Physics Letters*, 100(19), 192907-192907.
- [Dank13] Dankwort, T., (2013). *Deposition of  $\text{LaNiO}_3$  seed layers for the nucleated growth of hot sputtered  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$* . Masterarbeit.
- [Davi07] Davis, M., Budimir, M., Damjanovic, D., & Setter, N. (2007). Rotator and extender ferroelectrics: Importance of the shear coefficient to the piezoelectric properties of domain-engineered crystals and ceramics. *Journal of Applied Physics*, 101(5), 054112-054112.
- [Delg05] Delgado, M. (2005). Phase Transitions in Relaxor Ferroelectrics.
- [Dire03] Directive, E. U. (2003). Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, 13, L37.
- [Dixi06] Dixit, A., Majumder, S. B., Katiyar, R. S., & Bhalla, A. S. (2007). Studies on the relaxor behavior of sol-gel derived  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0.30 \leq x \leq 0.70$ ) thin films. In *Frontiers of Ferroelectricity* (pp. 87-96). Springer US.
- [Dong11] Dong, H., Zheng, X. J., Li, W., Gong, Y. Q., Peng, J. F., & Zhu, Z. (2011). The dielectric relaxation behavior of  $(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})$   $0.5\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ferroelectric thin film. *Journal of Applied Physics*, 110(12), 124109-124109.
- [Du04] Du, W., Lu, W., Cheng, J., & Meng, Z. (2004, December). Thickness effect of  $\text{LaNiO}_3$  buffer layer on microstructure and electrical properties of PZT thin films. In *Fifth International Conference on Thin Film Physics and Applications* (pp. 241-245). International Society for Optics and Photonics.
- [Du98] Du, X. H., Zheng, J., Belegundu, U., & Uchino, K. (1998). Crystal orientation

dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary. *Applied physics letters*, 72(19), 2421-2423.

- [Dubo99] Dubois, M. A., & Mural, P. (1999). Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications. *Applied Physics Letters*, 74(20), 3032-3034.
- [Easo07] Eason, R. (2007). *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons.
- [Eere06] Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442(7104), 759-765.
- [Engd00] Engdahl, G., & Mayergoyz, I. D. (2000). Handbook of Giant Magnetostrictive Materials Academic. *New York*, 209-217.
- [EsSo01a] Es-Souni, M., Abed, M., Piorra, A., Malinowski, S., & Zaporozhchenko, V. (2001). Microstructure and properties of sol-gel processed  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-x/4}\text{O}_3$  thin films. The effects of lanthanum content and bottom electrodes. *Thin Solid Films*, 389(1-2), 99-107.
- [EsSo01b] Es-Souni, M., & Piorra, A. (2001). On the crystallization kinetics of solution deposited PZT thin films. *Materials research bulletin*, 36(15), 2563-2575.
- [EsSo03] Es-Souni, M., Piorra, A., & Solterbeck, C. H. (2003). Processing and characterization of high quality thick PZT films. *Ferroelectrics*, 293(1), 63-68.
- [Fasc94] Fasching, G. (1994). Werkstoffe für die Elektrotechnik: Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften. 3. Aufl., *Wien-New York: Springer-Verlag*.
- [Fost97] Foster, C. M., Bai, G. R., Csencsits, R., Vetrone, J., Jammy, R., Wills, L. A., Carr, E., & Amano, J. (1997). Single-crystal  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties. *Journal of applied physics*, 81,



2349.

- [Fu00] Fu, H., & Cohen, R. E. (2000). Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. *Nature*, 403(6767), 281-283.
- [Fuku84] Fukushima, J., Kodaira, K., & Matsushita, T. (1984). Preparation of ferroelectric PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds. *Journal of materials science*, 19(2), 595-598.
- [Galc11] Galca, A. C., Stancu, V., Husanu, M. A., Dragoi, C., Gheorghe, N. G., Trupina, L., Enculescu, M., & Vasile, E. (2011). Substrate–target distance dependence of structural and optical properties in case of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films obtained by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 257(14), 5938-5943.
- [Gao11] Gao, J., Xue, D., Wang, Y., Wang, D., Zhang, L., Wu, H., Guo, S. Bao, H., Zhou, C., Liu, W., Hou, S., Xiao, G., & Ren, X. (2011). Microstructure basis for strong piezoelectricity in Pb-free Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics. *Applied Physics Letters*, 99, 092901.
- [Gerb03] Gerber, P., Roelofs, A., Lohse, O., Kugeler, C., Tiedke, S., Bottger, U., & Waser, R. (2003). Short-time piezoelectric measurements in ferroelectric thin films using a double-beam laser interferometer. *Review of scientific instruments*, 74(4), 2613-2615.
- [Glas04] Glasmachers, S., Frommberger, M., McCord, J., & Quandt, E. (2004). Influence of strain on the high-frequency magnetic properties of FeCoBSi thin films. *physica status solidi (a)*, 201(15), 3319-3324.
- [Goer92] Goering, P. L. (1992). Lead-protein interactions as a basis for lead toxicity. *Neurotoxicology*, 14(2-3), 45-60.
- [Gold26] Goldschmidt, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485.

- [Goya04] Goyal, A. (Ed.). (2004). *Second-generation HTS conductors*. Springer. S197
- [Grev10a] Greve, H., Woltermann, E., Quenzer, H. J., Wagner, B., & Quandt, E. (2010). Giant magnetoelectric coefficients in (FeCo)SiB-AlN thin film composites. *Applied Physics Letters*, 96, 182501.
- [Grev10b] Greve, H., Woltermann, E., Jahns, R., Marauska, S., Wagner, B., Knöchel, R., Wuttig, M., & Quandt, E. (2010). Low damping resonant magnetoelectric sensors. *Applied Physics Letters*, 97(15), 152503-152503.
- [Grin04] Grinberg, I., & Rappe, A. M. (2004). Local structure and macroscopic properties in  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  solid solutions. *Physical Review B*, 70(22), 220101.
- [Guin84] Guinier, A., Bokij, G. B., Boll-Dornberger, K., Cowley, J. M., Āurovič, S., Jagodzinski, M., & Krishna, P. (1984). Nomenclature of polytype structures. Report of the IUCr Ad-hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Crystallographica A*, 40, 399-404.
- [Guo00] Guo, R., Cross, L. E., Park, S. E., Noheda, B., Cox, D. E., & Shirane, G. (2000). Origin of the High Piezoelectric Response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Physical Review Letters*, 84(23), 5423.
- [Hacc02] Haccart, T., Cattan, E., & Remiens, D. (2002). Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of sputtered PZT thin films on Si substrates: influence of film thickness and orientation. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 5(1), 78-88.
- [Herd06] Herdier, R., Jenkins, D., Dogheche, E., R miens, D., & Sulc, M. (2006). Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  on thin film. *Review of scientific instruments*, 77(9), 093905-093905.
- [Hipp46] Von Hippel, A., Breckenridge, R. G., Chesley, F. G., & Tisza, L. (1946). High

- dielectric constant ceramics. *Industrial & Engineering Chemistry*, 38(11), 1097-1109.
- [Hoeb97] Hoebbel, D., Reinert, T., Schmidt, H., & Arpac, E. (1997). On the hydrolytic stability of organic ligands in Al-, Ti- and Zr-alkoxide complexes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10(2), 115-126.
- [Hook98] Hooker, M. W. (1998). *Properties of PZT-based Piezoelectric Ceramics Between-150 and 250 °C*. National Aeronautics and Space Administration, Langley Research Center.
- [Hrka13] Hrkac, V., (2013). *Nanocharacterization of Materials for Biomagnetic Sensing using TEM*. Dissertation.
- [Hube98] Hubert, A., & Schäfer, R. (1998). *Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures*. Springer.
- [Hubl94] Hubler, G. K., & Chrisey, D. B. (Eds.). (1994). *Pulsed laser deposition of thin films*. J. Wiley.
- [Iako03] Iakovlev, S., Solterbeck, C. H., & Es-Souni, M. (2003). Structural and dielectric characterization of sol-gel fabricated  $\text{PbTiO}_3$  thin films doped with lanthanide ions. *Journal of electroceramics*, 10(2), 103-110.
- [Isar11] Isarakorn, D., Briand, D., Janphuang, P., de Rooij, N. F., Reiner, J. W., & Ahn, C. H. (2011). Electrical characteristics of piezoelectric energy harvesters based on an epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  thin film. *Epitaxial Piezoelectric MEMS on Silicon*, 41.
- [Izyu07] Izyumskaya, N., Alivov, Y. I., Cho, S. J., Morkoc, H., Lee, H., & Kang, Y. S. (2007). Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 32(3-4), 111-202.
- [Jacq81] Jacques, M. M., & Curie, P. (1881). On the liberation of electricity in

tourmaline by pressure.

- [Jaff54] Jaffe, B., Roth, R. S., & Marzullo, S. (1954). Piezoelectric Properties of Lead Zirconate – Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 25(6), 809-810.
- [Jaff55] Jaffe, B., Roth, R. S., & Marzullo, S. (1955). Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbO}:\text{SnO}_2$  and  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbHfO}_3$ . *J. Res. Nat. Bur. Stds*, 55, 239-254.
- [Jaff62] Jaffe, H. (1962). Properties of ferro-electric ceramics in the lead-titanate zirconate system. *Proceedings of the IEE-Part B: Electronic and Communication Engineering*, 109(22S), 351-354.
- [Jaff71] Jaffe, B. (1971). *Piezoelectric ceramics* (Vol. 3). Academic press.
- [Jahn11] Jahns, R., Greve, H., Woltermann, E., Quandt, E., & Knöchel, R. H. (2011). Noise performance of magnetometers with resonant thin-film magnetoelectric sensors. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, 60(8), 2995-3001.
- [Jahn12] Jahns, R., Greve, H., Woltermann, E., Quandt, E., & Knöchel, R. (2012). Sensitivity enhancement of magnetoelectric sensors through frequency-conversion. *Sensors and Actuators A: Physical*, 183, 16-21.
- [Jahn13a] Jahns, R. (2013). *Untersuchung und Optimierung von Empfindlichkeit und Rauschverhalten magnetoelektrischer Sensoren* (Doctoral dissertation, Kiel, Christian-Albrechts-Universität, Diss., 2013).
- [Jahn13c] Jahns, R., Runkowske, H., & Knöchel, R. (2013). Magnetfeldmessvorrichtung mit Vibrationskompensation. Zum Patent angemeldet.
- [Jeon03] Jeon, Y., Sood, R., Steyn, L., & Kim, S. G. (2003, November). Energy harvesting MEMS devices based on  $d_{33}$  mode piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$

thin film cantilever. In *CIRP Seminar on Micro and Nano Technology, Copenhagen, Denmark* (pp. 13-14).

- [Jia04] Jia, Q. X., McCleskey, T. M., Burrell, A. K., Lin, Y., Collis, G. E., Wang, H., Li, A. D. Q., & Foltyn, S. R. (2004). Polymer-assisted deposition of metal-oxide films. *nature materials*, 3(8), 529-532.
- [Jung99] Jung, M. W., Oh, H. J., Yang, J. C., & Shul, Y. G. (1999). Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of modified titanium isopropoxide. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, 20(12), 1394-1398.
- [Kaki04] Kakimoto, K., Ohsato, H., Kakimoto, H., & Masuda, Y. (2004). Stoichiometry and crystal orientation of YAG-PLD derived ferroelectric PZT thin film. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), 993-997.
- [Kalp01] Kalpat, S., & Uchino, K. (2001). Highly oriented lead zirconium titanate thin films: Growth, control of texture, and its effect on dielectric properties. *Journal of Applied Physics*, 90(6), 2703-2710.
- [Kamb13] Kambale, R. C., Patil, D., Ryu, J., Chai, Y. S., Kim, K. H., Yoon, W. H., Jeong, D. Y., Park, D. S., Kim, J. W., Choi, J. J., & Ahn, C. W. (2013). Colossal magnetoelectric response of PZT thick films on Ni substrates with a conductive LaNiO<sub>3</sub> electrode. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(9), 092002.
- [Kang12]. Kang, G., Yao, K., & Wang, J. (2012). (1-x)Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-x(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Films Prepared from Chemical Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(3), 986-991.
- [Kato96] Kato, K., Tsuge, A., & Niihara, K. I. (1996). Microstructure and crystallographic orientation of anatase coatings produced from chemically modified titanium tetraisopropoxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(6), 1483-1488.

- [Keeb13] Keeble, D. S., Benabdallah, F., Thomas, P. A., Maglione, M., & Kreisel, J. (2013). Revised structural phase diagram of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ - $(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$ . *Applied Physics Letters*, 102(9), 092903-092903.
- [Keun90] Keune, H. (1990). *Taschenlexikon Chemie*. Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie.
- [Khol96] Kholkin, A. L., Wutrich, C., Taylor, D. V., & Setter, N. (1996). Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films. *Review of scientific instruments*, 67(5), 1935-1941.
- [Kim01] Kim, S. S., Kim, B. I., Park, Y. B., Kang, T. S., & Je, J. H. (2001). Growth of a textured  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  thin film on  $\text{LaNiO}_3$   $\text{Si}(001)$  using pulsed laser deposition. *Applied surface science*, 169, 553-556.
- [Kim06] Kim, D. M., Eom, C. B., Nagarajan, V., Ouyang, J., Ramesh, R., Vaithyanathan, V., & Schlom, D. G. (2006). Thickness dependence of structural and piezoelectric properties of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  films on Si and  $\text{SrTiO}$  substrates. *Applied physics letters*, 88, 142904.
- [Kim97] Kim, S. H., Choi, Y. S., Kim, C. E., & Oh, Y. J. (1997). Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  thin films on  $\text{Pt}/\text{RuO}_2$  double electrode by a new sol-gel route. *Journal of materials research*, 12(6), 1576-1581.
- [Kirc13] Kirchhof, C., Krantz, M., Teliban, I., Jahns, R., Marauska, S., Wagner, B., Knöchel, R., Gerken, M., Meyners, D., & Quandt, E. (2013). Giant magnetoelectric effect in vacuum. *Applied Physics Letters*, 102, 232905.
- [Kleb90] Kleber, B. (1990). Bohm: Einführung in die Kristallographie. München: Verlag Technik Berlin.
- [Klee07] Kleemann, W. (2007). The relaxor enigma—charge disorder and random fields in ferroelectrics. In *Frontiers of Ferroelectricity* (pp. 129-136). Springer US.

- [Knig10] Knight, R. R., Frederick, A. A., Mo, C., & Clark, W. W. (2010). Tuning of sol-gel derived PZT MEMS resonators. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(12), 125028.
- [Knig11] Knight, R. R., Mo, C., & Clark, W. W. (2011). MEMS interdigitated electrode pattern optimization for a unimorph piezoelectric beam. *Journal of electroceramics*, 26(1-4), 14-22.
- [Kozu00] Kozuka, H., & Kajimura, M. (2000). Single-Step Dip Coating of Crack-Free BaTiO<sub>3</sub> Films > 1 µm Thick: Effect of Poly(vinylpyrrolidone) on Critical Thickness. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(5), 1056-1062.
- [Kozu03] Kozuka, H. (2003). On ceramic thin film formation from gels: Evolution of stress, cracks and radiative striations. *Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi*, 111(9), 624-632.
- [Kozu04] Kozuka, H., Takenaka, S., Tokita, H., & Okubayashi, M. (2004). PVP-assisted sol-gel deposition of single layer ferroelectric thin films over submicron or micron in thickness. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), 1585-1588.
- [Kreb03] Krebs, H. U., Weisheit, M., Faupel, J., Süske, E., Scharf, T., Fuhse, C., Störmer, M., Sturm, K., Seibt, M., Kijewski, H., Nelke, D., Panchenko, E., & Buback, M. (2003). Pulsed Laser Deposition (PLD): A Versatile Thin Film Technique. In *Advances in Solid State Physics* (pp. 505-518). Springer Berlin Heidelberg.
- [Krum94] Krumins, A., Shiosaki, T., & Koizumi, S. (1994). Spontaneous Transition between Relaxor and Ferroelectric States in Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate (6-7)/65/35. *Japanese journal of applied physics*, 33(part 1), 4940-4945.
- [Krup83] Krupanidhi, S. B., Maffei, N., Sayer, M., & El-Assal, K. (1983). rf planar

magnetron sputtering and characterization of ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  films. *Journal of applied physics*, 54(11), 6601-6609.

- [Kulc56] Kulcsar, F. (1956). A microstructure study of barium titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 39(1), 13-17.
- [Kwok93] Kwok, C. K., & Desu, S. B. (1993). Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process. *Journal of materials research*, 8(2), 339-344.
- [Lach93] Tremolet de Lacheisserie, E. D. (1993). *Magnetostriction: theory and applications of magnetoelasticity*. Boca Raton, FL: CRC press.
- [Lach98] Du Tremolet de Lacheisserie, E., Mackay, K., Betz, J., & Peuzin, J. C. (1998). From bulk to film magnetostrictive actuators. *Journal of alloys and compounds*, 275, 685-691.
- [Lage12] Lage, E., Kirchhof, C., Hrkac, V., Kienle, L., Jahns, R., Knöchel, R., Quandt, E., & Meyners, D. (2012). Exchange biasing of magnetoelectric composites. *Nature Materials*, 11(6), 523-529.
- [Lage13] Lage, E., (2013). *ME-Komposite mit Exchange Bias*. Dissertation.
- [Law98] Law, C. W., Tong, K. Y., Li, J. H., & Li, K. (1998). Effect of pyrolysis temperature on the characteristics of PZT films deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 335(1), 220-224.
- [Leau89] Leautic, A., Babonneau, F., & Livage, J. (1989). Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides  $\text{Ti}(\text{OR})_4(\text{OR}=\text{OPr-iso}, \text{OEt})$  modified by acetylacetone. 2. From the modified precursor to the colloids. *Chemistry of Materials*, 1(2), 248-252.
- [Lede03] Ledermann, N., Muralt, P., Baborowski, J., Gentil, S., Mukati, K., Cantoni, M., Seifert, A., & Setter, N. (2003). {1 0 0}-Textured, piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$



thin films for MEMS: integration, deposition and properties. *Sensors and Actuators A: Physical*, 105(2), 162-170.

- [Lee07] Lee, J. W., Park, C. S., Kim, M., & Kim, H. E. (2007). Effects of residual stress on the electrical properties of PZT films. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(4), 1077-1080.
- [Lee95] Lee, J., Ramesh, R., Keramidas, V. G., Warren, W. L., Pike, G. E., & Evans, J. T. (1995). Imprint and oxygen deficiency in (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin-film capacitors with La-Sr-Co-O electrodes. *Applied physics letters*, 66(11), 1337-1339.
- [Lefk94] Lefki, K., & Dormans, G. J. M. (1994). Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films. *Journal of applied physics*, 76(3), 1764-1767.
- [Li10a] Li, W., Xu, Z., Chu, R., Fu, P., & Zang, G. (2010). Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Physica B Condensed Matter*, 405, 4513-4516.
- [Li10b] Li, W., Xu, Z., Chu, R., Fu, P., & Zang, G. (2010). High piezoelectric d<sub>33</sub> coefficient in (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics with relative high Curie temperature. *Materials Letters*, 64(21), 2325-2327.
- [Li10c] Li, J. F., Zhu, Z. X., & Lai, F. P. (2010). Thickness-Dependent Phase Transition and Piezoelectric Response in Textured Nb-Doped Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41), 17796-17801.
- [Li13] Li, W., Hao, J., Bai, W., & Zhai, J. (2013). Orientation dependence of the dielectric and piezoelectric properties for the Ba<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.96</sub>Sn<sub>0.04</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1-5.
- [Lian00] Lian, L., & Sottos, N. R. (2000). Effects of thickness on the piezoelectric and

- dielectric properties of lead zirconate titanate thin films. *Journal of Applied Physics*, 87(8), 3941-3949.
- [Limm01] Limmer, S. J., Seraji, S., Forbess, M. J., Wu, Y., Chou, T. P., Nguyen, C., & Cao, G. Z. (2001). Electrophoretic growth of lead zirconate titanate nanorods. *Advanced Materials*, 13(16), 1269.
- [Lin12a] Lin, Y., Qin, N., Wu, G., Sa, T., & Bao, D. (2012). Dielectric relaxor behaviors and tunability of  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  thin films fabricated by sol-gel method. *Applied Physics A*, 109(3), 743-749.
- [Lin12b] Lin, Y., Wu, G., Qin, N., & Bao, D. (2012). Structure, dielectric, ferroelectric, and optical properties of  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 520(7), 2800-2804.
- [Lin99] Lin, C. H., Hsu, W. D., & Lin, I. N. (1999). Ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  thin films prepared by metal-organic decomposition process. *Applied surface science*, 142(1), 418-421.
- [Liu09] Liu, W., & Ren, X. (2009). Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical review letters*, 103(25), 257602.
- [Luo13] Luo, B. C., Wang, D. Y., Duan, M. M., & Li, S. (2013). Growth and characterization of lead-free piezoelectric  $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3\text{-Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  thin films on Si substrates. *Applied Surface Science*, 270, 377-381.
- [Ma11] Ma, J., Hu, J., Li, Z., & Nan, C. W. (2011). Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. *Advanced Materials*, 23(9), 1062-1087.
- [Maed04] Maeder, M. D., Damjanovic, D., & Setter, N. (2004). Lead free piezoelectric materials. *Journal of Electroceramics*, 13(1-3), 385-392.
- [Mait06] Maiti, T., Guo, R., & Bhalla, A. S. (2006). Electric field dependent dielectric

- properties and high tunability of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  relaxor ferroelectrics. *Applied physics letters*, 89, 122909.
- [Mait11] Maiti, T., Guo, R., & Bhalla, A. S. (2011). Evaluation of Experimental Resume of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  with Perspective to Ferroelectric Relaxor Family: An Overview. *Ferroelectrics*, 425(1), 4-26.
- [Mara12] Marauska, S., Jahns, R., Kirchhof, C., Claus, M., Quandt, E., Knöchel, R., & Wagner, B. (2012). Highly sensitive wafer-level packaged MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites. *Sensors and Actuators A: Physical*.
- [Mard05] Mardare, C. C., Joanni, E., Mardare, A. I., Fernandes, J. R. A., Sá, C. D., & Tavares, P. B. (2005). Effects of adhesion layer (Ti or Zr) and Pt deposition temperature on the properties of PZT thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Applied surface science*, 243(1), 113-124.
- [Math09] Mathers, A., Moon, K. S., & Yi, J. (2009). A vibration-based PMN-PT energy harvester. *Sensors Journal, IEEE*, 9(7), 731-739.
- [Mats04] Matsushita, T., Aoyagi, S., & Kozuka, H. (2004). Sol-gel preparation of a PZT thick film from a solution containing polyvinylpyrrolidone and its application for a micro ultrasonic sensor. In *Proc. Asia-Pacific Conf. Transducers and Micro-Nano Technology 2004 (APCOT2004)* (pp. 159-162).
- [Meng00] Meng, X. J., Cheng, J. G., Sun, J. L., Tan, J., Ye, H. J., & Chu, J. H. (2000). Dependence of texture development on thickness of single-annealed-layer in sol-gel derived PZT thin films. *Thin Solid Films*, 368(1), 22-25.
- [Mich09] Michalowsky, L. (Ed.). (2009). *Neue keramische Werkstoffe*. John Wiley & Sons.
- [Mill00] Millon, E., Albert, O., Loulergue, J. C., Etchepare, J., Hulin, D., Seiler, W., & Perriere, J. (2000). Growth of heteroepitaxial ZnO thin films by femtosecond

pulsed-laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 88(11), 6937-6939.

- [Mira11] Miranda, L., Boulahya, K., Hernando, M., Sinclair, D. C., Jiménez-Villacorta, F., Varela, A., González-Calbet, J. M., & Parras, M. (2011). Structure-Composition-Property Relationships of  $6\text{H-BaTi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq y \leq 0.4$ ). *Chemistry of Materials*, 23(4), 1050-1060.
- [Mits61] Mitsui, T., & Westphal, W. B. (1961). Dielectric and X-Ray Studies of  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  and  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ . *Physical Review*, 124(5), 1354.
- [Miya98] Miyazawa, K. I., Ito, K., Mayer, J., & Rühle, M. (1998). Structure of Duplex Multilayer  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  Films Prepared by Sol-Gel Processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(9), 2333-2341.
- [Mobe07] MoberlyChan, W. J., Adams, D. P., Aziz, M. J., Hobler, G., & Schenkel, T. (2007). Fundamentals of focused ion beam nanostructural processing: Below, at, and above the surface. *MRS bulletin*, 32(05), 424-432.
- [Moul03] Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- [MSDS10] Sicherheitsdatenblatt Blei(II)-oxid. (2010), Artikelnummer: 105658, Merck KGaA, Online über [www.merckmillipore.de](http://www.merckmillipore.de) abrufbar.
- [MSDS11] Sicherheitsdatenblatt Lead zirconium titanium oxide sputtering target. (2011), Artikelnummer: 41068, Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company, Online über [www.alfa.com](http://www.alfa.com) abrufbar.
- [Mura00] Muralt, P. (2000). Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10(2), 136.
- [Mura06] Muralt, P. (2006). Texture control and seeded nucleation of nanosize structures of ferroelectric thin films. *Journal of applied physics*, 100(5), 051605-051605.

- [Mura08] Muralt, P. (2008). Recent progress in materials issues for piezoelectric MEMS. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(5), 1385-1396.
- [Mura09a] Muralt, P., Marzencki, M., Belgacem, B., Calame, F., & Basrour, S. (2009). Vibration energy harvesting with PZT micro device. *Procedia Chemistry*, 1(1), 1191-1194.
- [Mura09b] Muralt, P., Polcawich, R. G., & Trolier-McKinstry, S. (2009). Piezoelectric thin films for sensors, actuators, and energy harvesting. *MRS bulletin*, 34(09), 658-664.
- [Mura96] Muralt, P., Kholkin, A., Kohli, M., & Maeder, T. (1996). Piezoelectric actuation of PZT thin-film diaphragms at static and resonant conditions. *Sensors and Actuators A: Physical*, 53(1), 398-404.
- [Mura97] Muralt, P. (1997). Piezoelectric thin films for MEMS. *Integrated Ferroelectrics*, 17(1-4), 297-307.
- [Nan08] Nan, C. W., Bichurin, M. I., Dong, S., Viehland, D., & Srinivasan, G. (2008). Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*, 103(3), 031101-031101.
- [Nohe02] Noheda, B. (2002). Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(1), 27-34.
- [Nohe99] Noheda, B., Cox, D. E., Shirane, G., Gonzalo, J. A., Cross, L. E., & Park, S. E. (1999). A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  solid solution. *Applied physics letters*, 74, 2059.
- [Nort04] Norton, D. P. (2004). Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(5), 139-247.
- [Ohni08] Ohnishi, T., Shibuya, K., Yamamoto, T., & Lippmaa, M. (2008). Defects and transport in complex oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 103(10),

103703-103703.

- [Ohri01] Ohring, M. (2001). *Materials science of thin films*. Academic press.
- [Onut11] Onuta, T. D., Wang, Y., Long, C. J., & Takeuchi, I. (2011). Energy harvesting properties of all-thin-film multiferroic cantilevers. *Applied Physics Letters*, 99(20), 203506-203506.
- [Otsu90] Otsubo, S., Maeda, T., Minamikawa, T., Yonezawa, Y., Morimoto, A., & Shimizu, T. (1990). Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Films by Laser Ablation. *Japanese journal of applied physics*, 29(1).
- [Ouya06a] Ouyang, J., Ramesh, R., & Roytburd, A. L. (2006). Theoretical investigation of the intrinsic piezoelectric properties for tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  epitaxial films. *Applied surface science*, 252(10), 3394-3400.
- [Ouya06b] Ouyang, J., & Roytburd, A. L. (2006). Theoretical modeling of coexisting tetragonal and rhombohedral heterophase polydomain structures in lead zirconate titanate ferroelectric films near the morphotropic phase boundary. *Acta materialia*, 54(20), 5565-5572.
- [Pand09] Panda, P. K. (2009). Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal of materials science*, 44(19), 5049-5062.
- [Park04] Park, G. T., Choi, J. J., Park, C. S., Lee, J. W., & Kim, H. E. (2004). Piezoelectric and ferroelectric properties of 1- $\mu\text{m}$ -thick lead zirconate titanate film fabricated by a double-spin-coating process. *Applied physics letters*, 85(12), 2322-2324.
- [Park05a] Park, G. T., Park, C. S., Choi, J. J., & Kim, H. E. (2005). Orientation control of sol-gel-derived lead zirconate titanate film by addition of polyvinylpyrrolidone. *Journal of materials research*, 20(4), 882-888.
- [Park05b] Park, C. S., Kim, S. W., Park, G. T., Choi, J. J., & Kim, H. E. (2005).

- Orientation control of lead zirconate titanate film by combination of sol-gel and sputtering deposition. *Journal of materials research*, 20(01), 243-246.
- [Park08] Park, J. H., Shin, H. H., & Jang, H. M. (2008). Quasi-intrinsic magnetoelectric coupling in multiferroic nanocomposite thin films. *Physical Review B*, 77(21), 212409.
- [Park97] Park, S. E., & Shrout, T. R. (1997). Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics*, 82, 1804.
- [Peng10] Peng, B., Zhang, W. L., Jiang, H. C., & Zhang, W. X. (2010). Coercivity in stressed amorphous FeCoSiB thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 405(3), 916-918.
- [Pham04] Pham, M. T., Boukamp, B. A., Rijnders, G., Bouwmeester, H. J. M., & Blank, D. H. A. (2004). Pulsed laser deposition of PZT/Pt composite thin films with high dielectric constants. *Applied Physics A*, 79(4-6), 907-910.
- [Pike95] Pike, G. E., Warren, W. L., Dimos, D., Tuttle, B. A., Ramesh, R., Lee, J., Keramidas, V.G., & Evans, J. T. (1995). Voltage offsets in (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films. *Applied physics letters*, 66(4), 484-486.
- [piVo13] Netzpräsenz von piezoVolume:  
<http://www.sintef.no/Projectweb/piezoVolume/>, Stand: September 2013.
- [Polca10] Polcawich, R. G., Pulskamp, J. S., Bedair, S., Smith, G., Kaul, R., Kroninger, C., Wetzel, E., Chandralim, H., & Bhawe, S. A. (2010, November). Integrated PiezoMEMS actuators and sensors. In *Sensors, 2010 IEEE* (pp. 2193-2196). IEEE.
- [Port11] Porta, M., & Lookman, T. (2011). Effects of tricritical points and morphotropic phase boundaries on the piezoelectric properties of ferroelectrics. *Physical Review B*, 83(17), 174108.

- [Priy12] Priya, S., & Nahm, S. (Eds.). (2012). *Lead-free piezoelectrics*. Springer.
- [Prum10] Prume, K., Tiedke, S., & Schmitz-Kempen, T. (2010). Double-Beam and four-point.
- [Qu06] Qu, W., Zhao, X., & Tan, X. (2006). In situ transmission electron microscopy study of the nanodomain growth in a Sc-doped lead magnesium niobate ceramic. *Applied physics letters*, 89(2), 022904-022904.
- [Rado08] Radoczy, T., Kovacs, K., & Sarzo, N. (2008). Rare Earth Metal Doped Barium Titanates. *Materials Science Forum* (Vol. 589, pp. 143-148).
- [Rame02] Ramesh, R., & Schlom, D. G. (2002). Orienting ferroelectric films. *Science*(0036-8075), 296(5575), 1975-1976.
- [Rave99] Ravez, J., Broustera, C., & Simon, A. (1999). Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the BaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> system. *J. Mater. Chem.*, 9(7), 1609-1613.
- [Rean98] Reaney, I. M., Taylor, D. V., & Brooks, K. G. (1998). Ferroelectric PZT thin films by sol-gel deposition. *Journal of sol-gel science and technology*, 13(1-3), 813-820.
- [Ren09] Ren, S., Briber, R. M., & Wuttig, M. (2008). Diblock copolymer based self-assembled nanomagnetolectric. *Applied Physics Letters*, 93(17), 173507-173507.
- [Robe47] Roberts, S. (1947). Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate. *Physical Review*, 71(12), 890.
- [Röbi12] Röbisch, V., (2012). *Magnetoelektrische 2- 2 Komposite auf Basis von Blei-Zirkonat- Titanat und Cobaltferrit hergestellt mittels gepulster Laserabscheidung*. Masterarbeit.



- [Röde09] Rödel, J., Jo, W., Seifert, K. T., Anton, E. M., Granzow, T., & Damjanovic, D. (2009). Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(6), 1153-1177.
- [Römp95a] Römpf, R. C., & Chemielexikon, R. (1989). Georg Thieme Verlag. *Stuttgart, Bd, 1*, 27.
- [Römp95b] Römpf, R. C., & Chemielexikon, R. (1989). Georg Thieme Verlag. *Stuttgart, Bd, 5*, 3583.
- [Saeg97] Saegusa, K. (1997). Preparation by a sol-gel process and dielectric properties of lead zirconate titanate glass-ceramic thin films. *Japanese journal of applied physics*, 36(part 1), 3602-3608.
- [Sait04] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T., & Nakamura, M. (2004). Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432(7013), 84-87.
- [Sand94] Sandlund, L. A. R. S., Fahlander, M. I. R. K. A., Cedell, T. O. R. D., Clark, A. E., Restorff, J. B., & Wun-Fogle, M. (1994). Magnetostriction, elastic moduli, and coupling factors of composite Terfenol-D. *Journal of Applied Physics*, 75(10), 5656-5658.
- [Saka91] Sakashita, Y., Ono, T., Segawa, H., Tominaga, K., & Okada, M. (1991). Preparation and electrical properties of MOCVD-deposited PZT thin films. *Journal of applied physics*, 69(12), 8352-8357.
- [Sakk05] Sakka, S. (2005). *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications* (Vol. 1). Springer.
- [Salm82] Salmang, H., & Scholze, H. (1982). Keramik (part 1). *Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften,* Springer Verlag, Berlin.

- [Sama10] Sama, N., Soyer, C., Remiens, D., Verrue, C., & Bouregba, R. (2010). Bottom and top electrodes nature and PZT film thickness influence on electrical properties. *Sensors and Actuators A: Physical*, 158(1), 99-105.
- [Schw09] Schwartz, R. W., & Narayanan, M. (2009). Chemical solution deposition-basic principles. *Solution Processing of Inorganic Materials*, 33-76.
- [Schw95] Schwartz, R. W., Boyle, T. J., Lockwood, S. J., Sinclair, M. B., Dimos, D., & Buchheit, C. D. (1995). Sol-gel processing of PZT thin films: A review of the state-of-the-art and process optimization strategies. *Integrated Ferroelectrics*, 7(1-4), 259-277.
- [Schw97] Schwartz, R. W. (1997). Chemical solution deposition of perovskite thin films. *Chemistry of materials*, 9(11), 2325-2340.
- [Schw69] Schwarz, H., & Tourtellotte, H. A. (1969). Vacuum deposition by high-energy laser with emphasis on barium titanate films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 6(3), 373-378.
- [Scot08] Scott, J. F. (2008). Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(2), 021001.
- [Scot12] Scott, J. F. (2012). Applications of magnetoelectrics. *Journal of Materials Chemistry*, 22(11), 4567-4574
- [Sedl95] Sedlar, M., & Sayer, M. (1995). Reactivity of titanium isopropoxide, zirconium propoxide and niobium ethoxide in the system of 2-methoxyethanol, 2, 4-pentanedione and water. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 5(1), 27-40.
- [Sett02] Setter, N. (2002). Piezoelectric materials in devices.
- [Shen13] Shen, Y., McLaughlin, K. L., Gao, J., Li, M., Li, J., & Viehland, D. (2012). Effective Optimization of Magnetic Noise for a Metglas/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Magnetoelectric Sensor Array in an Open Environment. *Materials Letters*.

- [Shi08] Shi, P., & Yao, X. (2008). Electrical and optical properties of PZT ferroelectric films fabricated by the PVP-assisted sol-gel method. *Journal of Electroceramics*, 21(1-4), 516-519.
- [Shir02] Shirane, G., & Gehring, P. M. (2002). *Structure and Dynamics of the Ferroelectric Relaxors  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  and  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$*  (No. cond-mat/0212309).
- [Shir54] Shirane, G., Newnham, R., & Pepinsky, R. (1954). Dielectric Properties and Phase Transitions of  $NaNbO_3$  and  $(Na, K)NbO_3$ . *Physical Review*, 96(3), 581.
- [Shro07] Shrout, T. R., & Zhang, S. J. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?. *Journal of Electroceramics*, 19(1), 113-126.
- [Shva12] Shvartsman, V. V., & Lupascu, D. C. (2012). Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(1), 1-26.
- [Sing04] Singh, A., & Mehrotra, R. C. (2004). Novel heterometallic alkoxide coordination systems of polyols (glycols, di- and tri-ethanolamines) derived from the corresponding homometallic moieties. *Coordination chemistry reviews*, 248(1), 101-118.
- [Sood04] Sood, R., Jeon, Y. B., Jeong, J. H., & Kim, S. G. (2004, June). Piezoelectric micro power generator for energy harvesting. In *Technical Digest of the 2004 Solid-State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head, South Carolina*.
- [Spal05] Spaldin, N. A., & Fiebig, M. (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733), 391-392.
- [Srin10] Srinivasan, G. (2010). Magnetoelectric composites. *Annual Review of Materials Research*, 40, 153-178.
- [Ste98] Steinhausen, R., Hauke, T., Seifert, W., Mueller, V., Beige, H., Seifert, S., &

- Lobmann, P. (1998). Clamping of piezoelectric thin films on metallic substrates: influence on the effective piezoelectric modulus  $d_{33}$ . In *Applications of Ferroelectrics, 1998. ISAF 98. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on* (pp. 93-96). IEEE.
- [Stöh06] Stöhr, J., & Siegmann, H. C. (2006). *Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics* (Vol. 152). Springer.
- [Ston09] Stoney, G. G. (1909). The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 82(553), 172-175.
- [Such72] Van Suchtelen, J. (1972). Product properties: a new application of composite materials. *Philips Res. Rep*, 27(1), 28-37.
- [Taga98] Tagantsev, A. K., & Glazounov, A. E. (1998). Mechanism of polarization response and dielectric non-linearity of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  relaxor ferroelectric. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 65(1-4), 117-139.
- [Take01] Takenaka, S., & Kozuka, H. (2001). Sol-gel preparation of single-layer, 0.75  $\mu\text{m}$  thick lead zirconate titanate films from lead nitrate-titanium and zirconium alkoxide solutions containing polyvinylpyrrolidone. *Applied Physics Letters*, 79(21), 3485-3487.
- [Take08] Takenaka, T., Nagata, H., & Hiruma, Y. (2008). Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 3787.
- [Take91] Takenaka, T., Maruyama, K. I., & Sakata, K. (1991).  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(9B), 2236-2239.
- [Tang04] Tang, X. G., Chew, K. H., & Chan, H. L. W. (2004). Diffuse phase transition and dielectric tunability of  $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  relaxor ferroelectric ceramics. *Acta*

*Materialia*, 52(17), 5177-5183.

- [Tang05] Tang, X. G., & Chan, H. L. W. (2005). Effect of grain size on the electrical properties of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics. *Journal of applied physics*, 97, 034109.
- [Thom92] Thomas, A. P., & Gibbs, M. R. J. (1992). Anisotropy and magnetostriction in metallic glasses. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 103(1), 97-110.
- [Tier08] Tiercelin, N., Talbi, A., Preobrazhensky, V., Pernod, P., Mortet, V., Haenen, K., & Soltani, A. (2008). Magnetoelectric effect near spin reorientation transition in giant magnetostrictive-aluminum nitride thin film structure. *Applied Physics Letters*, 93(16), 162902-162902.
- [Tier09] Tiercelin, N., Preobrazhensky, V., Mortet, V., Talbi, A., Soltani, A., Haenen, K., & Pernod, P. (2009). Thin film magnetoelectric composites near spin reorientation transition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(11), 1803-1807.
- [Tong13a] Tong, B., Yang, X. F., Ouyang, J., Lin, G. Q., & Chen, S. (2013). Giant converse magnetoelectric effect of AlN-(Fe<sub>90</sub>Co<sub>10</sub>)<sub>78</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>10</sub> thin film composites. *Journal of Alloys and Compounds*.
- [Tong13b] Tong, B., Yang, X., Guo, Z., Li, K., Ouyang, J., Lin, G., & Chen, S. (2013). Preparation and characterization of AlN/FeCoSiB magnetoelectric thin film composites. *Ceramics International*.
- [Trol04] Trolier-McKinstry, S., & Muralt, P. (2004). Thin film piezoelectrics for MEMS. *Journal of Electroceramics*, 12(1-2), 7-17.
- [Tsub81] Tsubouchi, K., Sugai, K., & Mikoshiba, N. (1981). AlN Material Constants Evaluation and SAW Properties on AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN/Si. In *1981 Ultrasonics Symposium* (pp. 375-380). IEEE.

- [Turo02] Turova, N. Y., Turevskaya, E. P., Kessler, V. G., & Yanovskaya, M. I. (Eds.). (2002). *The chemistry of metal alkoxides*. Springer.
- [Tyho07] Tyholdt, F., Calame, F., Prume, K., Raeder, H., & Muralt, P. (2007). Chemically derived seeding layer for {100}-textured PZT thin films. *Journal of Electroceramics*, 19(4), 311-314.
- [Uchi08] Uchino, K. (2008). Piezoelectric actuators 2006. *Journal of Electroceramics*, 20(3-4), 301-311.
- [Uchi13] Uchida, H., & Sasajima, K. (2013). Preparation of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> Thin Film by Chemical Solution Deposition. *Key Engineering Materials*, 566, 187-190.
- [Uchi82] Uchino, K., & Nomura, S. (1982). Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*, 44(1), 55-61.
- [Vert05] Vertoprakhov, V. N., Nikulina, L. D., & Igumenov, I. K. (2005). Oxide ferroelectric thin films: synthesis from organometallic compounds and properties. *Russian chemical reviews*, 74(8), 725.
- [Vict04] Victor, P., Ranjith, R., & Krupanidhi, S. B. (2003). Normal ferroelectric to relaxor behavior in laser ablated Ca-doped barium titanate thin films. *Journal of applied physics*, 94(12), 7702-7709.
- [Vieh90] Viehland, D., Jang, S. J., Cross, L. E., & Wuttig, M. (1990). Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *Journal of Applied Physics*, 68(6), 2916-2921.
- [Volk07] Volkert, C. A., & Minor, A. M. (2007). Focused ion beam microscopy and micromachining. *Mrs Bull*, 32(5), 389-395.
- [Wang00] Wang, S., Wang, H., Shang, S., Huang, J., Wang, Z., & Wang, M. (2000). PZT thin films prepared by chemical solution decomposition using a Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

buffer layer. *Journal of crystal growth*, 217(4), 388-392.

- [Wang05] Wang, G. S., Remiens, D., Soyer, C., Dogheche, E., & Cattan, E. (2005). The effect of  $\text{LaNiO}_3$  bottom electrode thickness on ferroelectric and dielectric properties of (100) oriented  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  films. *Journal of crystal growth*, 284(1), 184-189.
- [Wang11a] Wang, P., Li, Y., & Lu, Y. (2011). Enhanced Piezoelectric Properties Of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  Lead-Free Ceramics By Optimising Calcination And Sintering Temperature. *European Ceramic Society. Journal*, 31(11), 2005-2012.
- [Wang11b] Wang, Z., Yan, L., Yang, Y., Li, J. F., Das, J., Geiler, A. L., Yang, A., Chen, Y., Harris, V. G., & Viehland, D. (2011). Magnetoelectric effect in crystallographically textured  $\text{BaTiO}_3$  films deposited on ferromagnetic metallic glass foils. *Journal of Applied Physics*, 109(3), 034102-034102.
- [Wang12] Wang, Y., Gao, J., Li, M., Hasanyan, D., Shen, Y., Li, J., Viehland, D., & Luo, H. (2012). Ultralow equivalent magnetic noise in a magnetoelectric Metglas/Mn-doped  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  heterostructure. *Applied Physics Letters*, 101(2), 022903-022903.
- [Wang13] Wang, W., Li, W. L., Xu, D., Cao, W. P., Hou, Y. F., & Fei, W. D. (2013). Phase transitions in  $(1-x)\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ - $x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  powders and ceramic pellets. *Ceramics International*.
- [Weis82] Weissmantel, C., (1982). *Kleine Enzyklopädie Struktur der Materie*. VEB Bibliographisches Institut Leipzig.
- [Will00] Willmott, P. R., & Huber, J. R. (2000). Pulsed laser vaporization and deposition. *Reviews of Modern Physics*, 72(1), 315.
- [Will09] Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). Transmission Electron Microscopy. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, ISBN

978-0-387-76500-6. Springer US, 2009, 1.

- [Wrig99] Wright, J. S., & Francis, L. F. (1999). Effect of solution processing on PZT thin films prepared by a hybrid MOD solution deposition route. *Journal of electroceramics*, 3(3), 261-268.
- [Wu06] Wu, Y. C., Lee, C. C., Lu, H. Y., McCauley, D. E., & Chu, M. S. (2006). The {111} Growth Twins in Tetragonal Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(5), 1679-1686.
- [Wu07] Wu, J., Zhu, J., Xiao, D., Zhu, J., Tan, J., & Zhang, Q. (2007). Preparation and properties of highly (100)-oriented Pb Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> thin film prepared by rf magnetron sputtering with a PbO buffer layer. *Journal of Applied Physics*, 101(9), 094107-094107.
- [Wu12] Wu, J., Xiao, D., Wu, W., Chen, Q., Zhu, J., Yang, Z., & Wang, J. (2012). Composition and poling condition-induced electrical behavior of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(4), 891-898.
- [Xie12] Xie, L., Li, Y. L., Yu, R., Cheng, Z. Y., Wei, X. Y., Yao, X., Jia, C. L., Urban, K., Bokov, A. A., Ye, Z.-G., & Zhu, J. (2012). Static and dynamic polar nanoregions in relaxor ferroelectric Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> system at high temperature. *Physical Review B*, 85(1), 014118.
- [Xu92] Xu, Y., & Mackenzie, J. D. (1992). Ferroelectric thin films prepared by sol-gel processing. *Integrated Ferroelectrics*, 1(1), 17-42.
- [Xu99] Xu, B., Polcawich, R. G., Trolier-McKinstry, S., Ye, Y., Cross, L. E., Bernstein, J. J., & Miller, R. (1999). Sensing characteristics of in-plane polarized lead zirconate titanate thin films. *Applied Physics Letters*, 75(26), 4180-4182.
- [Xue11] Xue, D., Zhou, Y., Bao, H., Zhou, C., Gao, J., & Ren, X. (2011). Elastic,



- piezoelectric, and dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -50( $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$ ) $\text{TiO}_3$  Pb-free ceramic at the morphotropic phase boundary. *Journal of Applied Physics*, 109, 054110.
- [Xue12] Xue, D., Zhou, Y., Gao, J., Ding, X., & Ren, X. (2012). A comparison between tetragonal-rhombohedral and tetragonal-orthorhombic phase boundaries on piezoelectricity enhancement. *EPL (Europhysics Letters)*, 100(1), 17010.
- [Yang05] Yang, S. Y., Liu, B. T., Ouyang, J., Nagarajan, V., Kulkarni, V. N., Ramesh, R., Kidder, J., Droopad, R., & Eisenbeiser, K. (2005). Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  capacitors on Si by liquid delivery metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of electroceramics*, 14(1), 37-44.
- [Yang10] Yang, Y., Wang, Z., Li, J. F., & Viehland, D. (2010). Pulsed laser deposition of  $\text{BaTiO}_3$  thin films on different substrates. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 39.
- [Yang11] Yang, Y., Gao, J., Wang, Z., Li, M., Li, J. F., Das, J., & Viehland, D. (2011). Effect of heat treatment on the properties of Metglas foils, and laminated magnetoelectric composites made thereof. *Materials Research Bulletin*, 46(2), 266-270.
- [Yang95] Yang, C. C., Chen, M. S., Hong, T. J., Wu, C. M., Wu, J. M., & Wu, T. B. (1995). Preparation of (100)-oriented metallic  $\text{LaNiO}_3$  thin films on Si substrates by radio frequency magnetron sputtering for the growth of textured  $\text{Pb}(\text{Zr } 0.53 \text{ Ti } 0.47) \text{O}_3$ . *Applied physics letters*, 66(20), 2643-2645.
- [Yi88] Yi, G., Wu, Z., & Sayer, M. (1988). Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electro-optic properties. *Journal of applied physics*, 64(5), 2717-2724.
- [Zait83] Zaitsev-Zotov, S. V., Martynyuk, A. N., & Protasov, E. A. (1983). Superconductivity of  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  films prepared by laser evaporation method. *Sov. Phys.-Solid State (Engl. Transl.);(United States)*, 25(1).

- [Zhai08] Zhai, J., Xing, Z., Dong, S., Li, J., & Viehland, D. (2008). Magnetoelectric laminate composites: an overview. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2), 351-358.
- [Zhan03] Zhang, Q. Q., Gross, S. J., Tadigadapa, S., Jackson, T. N., Djuth, F. T., & Trolier-McKinstry, S. (2003). Lead zirconate titanate films for  $d_{33}$  mode cantilever actuators. *Sensors and Actuators A: Physical*, 105(1), 91-97.
- [Zhan10] Zhang, S. W., Zhang, H., Zhang, B. P., & Yang, S. (2010). Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics. *Journal of alloys and compounds*, 506(1), 131-135.
- [Zhao04] Zhao, J. S., Park, D. Y., Seo, M. J., Hwang, C. S., Han, Y. K., Yang, C. H., & Oh, K. Y. (2004). Metallorganic CVD of high-quality PZT thin films at low temperature with new Zr and Ti precursors having MMP ligands. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5), C283-C291.
- [Zhao09] Zhao, P., Zhao, Z., Hunter, D., Suchoski, R., Gao, C., Mathews, S., & Takeuchi, I. (2009). Fabrication and characterization of all-thin-film magnetoelectric sensors. *Applied Physics Letters*, 94(24), 243507-243507.
- [Zhou02] Zhou, Q., Zhang, Q., Xu, B., & Trolier-McKinstry, S. (2002). In-Plane Polarized  $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.3\text{PbTiO}_3$  Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(8), 1997-2000.
- [Zhu04] Zhu, T. J., Lu, L., & Thompson, C. V. (2004). Growth and properties of (001)-oriented  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{LaNiO}_3$  films on Si (001) substrates with TiN buffer layers. *Journal of crystal growth*, 273(1-2), 172-178.

## Publikationen mit eigener Beteiligung

- [Jahn13b] Jahns, R., Piorra, A., Lage, E., Kirchhof, C., Meyners, D., Gugat, J. L., Krantz, M., Gerken, M., Knöchel, R., & Quandt, E. (2013). Giant Magnetoelectric Effect in Thin-Film Composites. *Journal of the American Ceramic Society*.
- [Pior11] Piorra, A., Petraru, A., Kohlstedt, H., Wuttig, M., & Quandt, E. (2011). Piezoelectric properties of  $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ – $0.5[\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3]$  ferroelectric lead-free laser deposited thin films. *Journal of Applied Physics*, 109, 104101.
- [Pior13] Piorra, A., Jahns, R., Teliban, I., Gugat, J. L., Gerken, M., Knöchel, R., & Quandt, E. (2013). Magnetoelectric thin film composites with interdigital electrodes. *Applied Physics Letters*, 103(3), 032902-032902.

## Patentanmeldung

[QuPi13] Quandt, E., & Piorra, A. (2013). Neuartige Anordnung der sensitiven Schichten bei ME-Sensoren für die Verwendung von alternativen Elektrodenkonfigurationen zur Erhöhung der ME-Spannung.

## **Erklärung**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Abhandlung nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist und keine anderen Quellen und Hilfsmittel, außer den angegebenen, genutzt wurden. Die Arbeit, oder Teile der Arbeit, wurden bisher an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Teile der Arbeit wurden veröffentlicht (siehe Abschnitt „Publikationen mit eigener Beteiligung“). Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Kiel, den

André Piorra

# Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Eckhard Quandt für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 855 dieses Gebiet zu bearbeiten. Des Weiteren möchte ich mich für die Betreuung und die stets mögliche sowie fachlich kompetenten Diskussionen bedanken. Bei Herrn Prof. Dr. Franz Faupel möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Bei Frau Dr. Christiane Zamponi, Herrn Prof. Dr. Lorenz Kienle, Herrn Prof. Dr. Hermann Kohlstedt, Herrn Prof. Dr. Jeffrey McCord und Herrn Dr. Dirk Meyners möchte ich mich für die fachkompetenten und stets fruchtbaren Diskussionen bedanken.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Robert Jahns, Herrn Dr. Adrian Petraru, Herrn Dr. Iulian Teliban, Herrn Victor Hrkac, Herrn Jascha Lukas Gugat und Herrn Necdet Onur Urs für ihre besondere Unterstützung.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinem Masterstudenten Herrn Volker Röbisch für seinen Beitrag zur vorliegenden Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt insbesondere auch den Mitarbeitern des SFB 855 innerhalb des Lehrstuhls für Anorganische Funktionsmaterialien Frau Christine Kirchhof, Herrn Erdem Yazar und natürlich Herrn Enno Lage für ihre Unterstützung in experimentellen und fachlichen Sachfragen.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Anorganische Funktionsmaterialien bedanke ich mich für ihre Unterstützung und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie danken. Bei meiner Frau Iris bedanke ich mich für ihre bewundernswert geduldige, kompetente und hartnäckige Unterstützung.